

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ**

**FOTO “CLICK” KİMYASIYLA YILDIZ POLİMERLERİN SENTEZİ  
VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Hatice Bükrâ TINMAZ**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**UBAT 2014**



**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ**

**FOTO “CLICK” KİMYASIYLA YILDIZ POLİMERLERİN SENTEZ  
VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Hatice Bükrü TINMAZ  
(125101007)**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN**

**UBAT 2014**



YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 125101001 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Hatice Bübra TINMAZ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“FOTO “CLICK” KAMYASIYLA YILDIZ POLİMERLERİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN**  
Yalova Üniversitesi



**Jüri Üyeleri :** **Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN**  
Yalova Üniversitesi



**Yrd. Doç. Dr. Hamit ERDEM**  
Yalova Üniversitesi



**Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ESEN**  
Yalova Üniversitesi



**Teslim Tarihi :** **25 Ocak 2014**  
**Savunma Tarihi :** **10 Ocak 2014**



*Aileme,*





## ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Anabilim Dalında gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle çalışmamın her aşamasında beni bilgilendiren ve yaptığım çalışmamın bu seviyeye gelmesinde büyük emeği olan danışman hocam sayın Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN'e teşekkür ederim.

Ayrıca jüri üyelerim sayın Yrd. Doç. Dr. Hamit ERDEM ve Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ESEN hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamım boyunca her daim sevgi ve desteklerini benden esirgemeyen sevgili anne ve babam Mükerrrem ve Ahmet Bircan TINMAZ'a çok sevdiğim kardeşlerim Kübra ve Zülal Nisa'ya ve son olarak yol arkadaşım biricik arkadaşım Ömer ÖZER'e hep yanımda oldukları için çok ama çok teşekkür ederim.

Bu çalışmamı 112T528 nolu TUBİTAK ve 2013/YL/027 nolu Yalova Üniversitesi BAP projeleri tarafından desteklenmiştir.

Ekim 2014

Hatice Büşra TINMAZ  
(Kimya Mühendisi)



## Ç NDEK LER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
Ç NDEK LER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
EK L L STES .....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY .....	Error! Bookmark not defined.
<b>1. G R</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TEOR K B LG</b> .....	<b>5</b>
2.1 Yıldız Polimerler .....	5
2.2 Yıldız Polimerlerin Sentezi .....	5
2.2.1 Çekirdek Öncelikli (Core-First): .....	6
2.2.2 Kol Öncelikli (Arm-First): .....	6
2.2.3 Kenetlenme Tepkimesi (Coupling-Onto): .....	8
2.3 Kontrollü Polimerizasyon Yöntemleri .....	8
2.3.1 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP).....	8
2.4 Click Kimyası.....	10
2.4.1 Click Kimyası Tepkimelerinin Sınıflandırılması .....	11
2.4.1.1 Huisgen tipi 1,3-dipolar halka katılma tepkimeleri.....	11
2.4.1.2 Nükleofilik halka açılmaları.....	13
2.4.1.3 Diels-Alder tepkimeleri.....	13
2.4.1.4 Tiyol-En tepkimeleri .....	14
2.4.2 CuAAC “Click” Kimyasının Dezavantajları.....	15
2.4.3 CuAAC Click Kimyasında Kullanılan Katalizör Sistemleri.....	15
2.4.4 CuAAC “Click” Kimyasında Kullanılan Ligantlar .....	18
2.4.5 Foto-“Click” Kimyası .....	18
2.4.6 CuAAC “Click” Kimyasının Kullanıldığı Yerler .....	22
<b>3. DENEYSEL KISIM</b> .....	<b>25</b>
3.1 Malzemeler.....	25
3.2 Alkin Fonksiyonlu Üç Kollu Çekirdek Yapısının Sentezi .....	26
3.3 Alkin Fonksiyonlu Dört Kollu Çekirdek Yapısının Sentezi .....	26
3.4 Azit Uç Fonksiyonlu Polistirenin (PSt-N <sub>3</sub> ) Sentezi .....	27
3.7 Azid Uç Fonksiyonlu Poli(metil metakrilat) (PMMA-N <sub>3</sub> ) Sentezi.....	28
3.8 Üç Kollu Yıldız Polimerin Sentezi ((PMMA) <sub>3</sub> ).....	28
3.9 Dört Kollu Yıldız Polimerin Sentezi ((PSt) <sub>4</sub> ).....	29
<b>4. SONUÇ VE ÖNER LER</b> .....	<b>31</b>
<b>5. SONUÇLAR</b> .....	<b>39</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>41</b>
<b>ÖZGEÇM</b> .....	<b>45</b>



## KISALTMALAR

<b>ATRP</b>	:Atom transfer radikal polimerizasyonu
<b>CuAAC</b>	: Bakır (I) katalizörlü azit-alkin dipolar siklokatılma tepkimesi
<b>Cu(II)Br<sub>2</sub></b>	:Bakır (II) bromür
<b>DMF</b>	:Dimetilformamid
<b>DMPA</b>	:2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	:Dötero kloroform
<b>GPC</b>	:Jel geçirgenlik kromatografisi
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	:Hidrojen nükleer manyetik rezonans
<b>PMDETA</b>	: <i>N,N,N',N'',N'''</i> - pentametildietilentriamin
<b>PDI</b>	: Polidispersite indeksi
<b>PSt</b>	: Polistiren
<b>PMMA</b>	:Poli(metil metakrilat)
<b>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub></b>	:Tetrametilen silan
<b>TEMPO</b>	: Nitroksil 2,2,6,6- tetrametilpiperidinoksi
<b>THF</b>	: Tetrahidrofur
<b>DMSO</b>	: Dimetil sülfoksit
<b>(PMMA)<sub>3</sub></b>	: Kolları PMMA olan üç kollu yıldız polimer
<b>(PSt)<sub>4</sub></b>	: Kolları PSt olan dört kollu yıldız polimer
<b>CRP</b>	:Kontrollü radikal polimerizasyonu
<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></b>	: Polidisperite indeksi
<b>M<sub>w</sub></b>	: Kütlece ortalama molekül a ırlık
<b>M<sub>n</sub></b>	: Sayıca ortalama molekül a ırlık



## EK L L STES

### Sayfa

<b>ekil 1.1</b> : Yıldız polimerlerin genel gösterimi .....	1
<b>ekil 2.1</b> : Farklı kol sayılarına ve türlerine sahip yıldız polimerlerin gösterimi .....	5
<b>ekil 2.2</b> : Çekirdek öncelikli yöntemle yıldız polimerlerin sentezi .....	6
<b>ekil 2.3</b> : Kol öncelikli yöntemle yıldız polimerlerin sentezi .....	7
<b>ekil 2.4</b> : Kenetlenme tepkimesiyle yıldız polimerlerin sentezi .....	8
<b>ekil 2.5</b> : Atom transfer radikal polimerizasyonun genel mekanizması .....	9
<b>ekil 2.6</b> : Click kimyası konseptinin genel gösterimi .....	10
<b>ekil 2.7</b> : 1,3-dipolar Huisgen siklokatalması reaksiyoları; A) termal katalizörsüz, B) bakır katalizörlü.....	12
<b>ekil 2.8</b> : Bakır(I) katalizörlü azid-alkin dipolar siklo katılmas tepkimesinin mekanizması.....	13
<b>ekil 2.9</b> : Nükleofilik halka açılması .....	13
<b>ekil 2.10</b> : Diels-Alder reaksiyonlarının genel gösterimi .....	14
<b>ekil 2.11</b> : Tiyol-en reaksiyonlarının genel gösterimi .....	15
<b>ekil 2.12</b> : Bakır(I)'ın oksijenle bakır(II)'ye yükseltgenmesi.....	15
<b>ekil 2.13</b> : 1,3-dipolar Huisgen azid-alkin siklokatalma tepkimesinde yan ürün oluşumu .....	16
<b>ekil 2.14</b> : Click kimyası için bakır(I)'in e zamanlı üretilmesi .....	18
<b>ekil 2.15</b> : Click reaksiyonunda ligant sistemleri .....	18
<b>ekil 2.16</b> : Tiyol-Alken tepkimesinin genel mekanizması.....	19
<b>ekil 2.17</b> : Polistiren-b-poly( - kaprolakton) kopolimerinin görünür bölge 1 1 1 ile ba latılmı CuAAC “Click” tepkimesiyle sentezi.....	21
<b>ekil 2.18</b> : Cu(I) katalizli “Click” reaksiyonu ile yıldız polimerlerin genel sentezi.....	23
<b>ekil 3.1</b> : Alkin fonksiyonlu üç kollu çekirde in sentezi.....	26
<b>ekil 3.2</b> : Alkin fonksiyonlu dört kollu çekirde in sentezi .....	27
<b>ekil 3.3</b> : ATRP metoduyla PSt sentezi ve azid fonksiyonlandırması.....	27
<b>ekil 3.4</b> : ATRP metoduyla PSt sentezi ve azid fonksiyonlandırması.....	28
<b>ekil 4.1</b> : Üç kollu çekirde in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	32
<b>ekil 4.2</b> : Dört kollu çekirde in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	32
<b>ekil 4.3</b> : Azit fonksiyonlu PSt ve PMMA sentezi .....	33
<b>ekil 4.4</b> : Azit fonksiyonlu PMMA polimerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	33
<b>ekil 4.5</b> : Azit fonksiyonlu PSt polimerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	34
<b>ekil 4.6</b> : Foto-“Click” kimyasıyla üç kollu yıldız polimerin sentezi ((PMMA) <sub>3</sub> )..	34
<b>ekil 4.7</b> : Foto-“Click” kimyasıyla dört kollu yıldız polimerin sentezi ((PSt) <sub>4</sub> ).....	35
<b>ekil 4.8</b> : Üç kollu yıldız polimerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	35
<b>ekil 4.9</b> : Dört kollu yıldız polimerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	36
<b>ekil 4.10</b> : PMMA-N <sub>3</sub> ve üç kollu PMMA yıldız polimerlerinin GPC kromatogramları .....	36
<b>ekil 4.11</b> : PSt-N <sub>3</sub> ve dört kollu PSt yıldız polimerlerinin GPC kromatogramları ..	37





## FOTO “CLICK” KİMYASIYLA YILDIZ POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

### ÖZET

Polimer zincirlerinin tek bir çekirdekte birlikteli olarak oluşturdıkları yapılara yıldız polimer denir. Yıldız polimerler doğrusal polimerlere oranla daha kompakt yapılara (düşük viskozite ve hidrodinamik hacim) ve daha fazla fonksiyonel gruplara sahip olmalarından dolayı daha çok tercih edilmektedir. Özellikle bu polimerler ilaç sanayi, kozmetik, boya sanayi, membran veya baskı dahil olmak üzere bir çok potansiyel uygulama alanına sahiptir. Yıldız polimerlerin sentezi çekirdek ve kolların oluşum sırasına göre üç ana kategoriye ayrılabilir; i) çekirdek-öncelikli, ii) kol-öncelikli ve iii) kenetlenme tepkimesidir. Her yöntemin kendine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır.

Sharpless ve Meldal tarafından bulunan bakır katalizörlü ünde gerçekleşen en azid ve alkin gruplarının Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonu (CuAAC) en çok tercih edilen “Click” kimyası reaksiyonudur. Bu reaksiyon sayesinde organik kimya, supromoleküler kimya, ilaç kimyası, biyokonjugasyon ve malzeme bilimi gibi bir çok uygulama alanında bir araya gelmesi çok zor gözükten gruplar kolaylıkla birleştirilmektedir. Fotokimyasal tepkimeler ısıyla gerçekleşen tepkimelere göre, daha düşük enerji ihtiyacı, hızlı gerçekleşmeleri ve hem konum hemde zaman olarak kontrol edilebilmelerinden dolayı önemli avantajlara sahiptirler. Son zamanlarda fotouyarımlı tiyol-en ve tiyol-in, fotouyarımlı 1,3-dipolar siklokatılması, fotouyarımlı gerilmi halkalı sikloalkin ve azidlerin siklokatılması, fotouyarımlı benzodioksinon ve alkollerden ester oluşumu ve fotokimyasal diels-alder tepkimeleri foto “Click” tepkimeri olarak geliştirilmiştir. Özellikle fotouyarımlı tiyol-en ve tiyol-in tepkimeleri uygun koşullarda (oda sıcaklığı, hava atmosferinde) çok hızlı olmalarına rağmen radikal mekanizması yüzünden diğer etkenlerden çok çabuk etkilenmektedir. Bununla beraber çift bağların kendi içerisinde katılma tepkimesi vermelerinden dolayıda polimer-polimer birleştirilmelerinde düşük etkinliğe sahiptirler. Diğer foto “Click” tepkimelerinde ise özellikle etkin grupların çok basamaklı sentezlerden elde edilmelerinden dolayı yeterince pratik ve kullanılabilmemeleridir.

Tez kapsamında, düşük indirgenen CuAAC “Click” kimyası ve atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) yöntemlerinin birleştirilmesiyle yıldız polimerler sentezlendi. Bu amaçla, öncelikle yıldız polimerlerin düz zincirli kolları ATRP ve nükleofilik yerde iştirme reaksiyonlarıyla elde edilecektir. Bu polimerler ile çok fonksiyonlu çekirdek-molekülleri arasında gerçekleşen en bakır katalizli foto-“click” tepkimeleriyle üç ve dört kollu yıldız polimerler sentezlenecektir. Çalışma boyunca üretilen yıldız polimerlerin spektroskopik (FT-IR ve NMR), kromatografik (GPC) ve termal (DSC ve TGA) özellikleri de iştir analiz yöntemleriyle aydınlatıldı.



# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAFT COPOLYMERS BY PHOTO -“CLICK” CHEMISTRY

## SUMMARY

A star polymer consists of several linear polymer chains connected at one central core is one of the simplest form of branched topologies. The presence of a central core in these macromolecules has led to new, often improved characteristics, compared with their linear polymer analogs. The main feature of star polymers differing them from the linear analogues of identical molar masses, is their compact structure (smaller hydrodynamic volume and radius of gyration, and therefore lower viscosity) and the multiple functionality. This generates several potential applications for star polymers, including drug delivery, cosmetics, coatings, membrane, or lithography. Synthetic strategies for the construction of star polymers can be divided into three main categories according to their formation sequence of core and arms; (i) “core-first”; (ii) “arm-first”; and (iii) “coupling onto”. Each of these approaches has associated advantages and disadvantages.

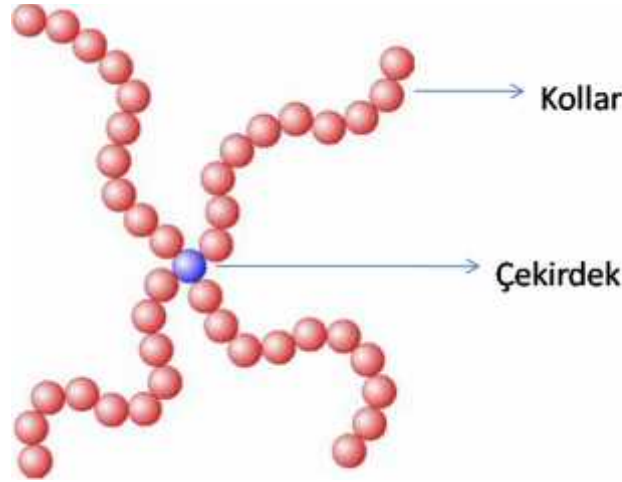
The most prominent example of “Click” chemistry reaction is based on the well-established copper(I)-catalyzed Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition (CuAAC) reaction between azides and terminal alkynes, discovered by the groups of Sharpless and Meldal. The CuAAC click reaction has received considerable attention as powerful modular synthesis approach, which has found numerous applications in organic chemistry, supramolecular chemistry, drug discovery, bioconjugation and materials science. Light-induced reactions offer the possibility of both spatial and temporal control over the reaction, which are not available in thermal conjugation-reactions. In recent years, photoinduced thiol-ene/thiol-yne coupling, photoinduced 1,3-dipolar cycloaddition reaction of alkenes and nitrile imines, “strain-promoted” cycloaddition reaction of the photochemically generated cycloalkynes azides, photoinduced ester formation reaction of benzodioxinones with alcohols and photoinduced Diels-Alder reactions have been developed. Although thiolene/ thiol-yne reactions can proceed extremely rapidly and yield products quantitatively under facile conditions (i.e., at ambient temperature and humidity under an air atmosphere), the simultaneous reactions of the photochemically formed primary radicals with enes reduce the click efficiency. In the other methods such as photoinduced acylation reactions using benzodioxinones, the preparation and purification of click reagents are cumbersome and result in low product yields.

In this thesis, synthesis and characterization of star copolymers through the combination of light-induced CuAAC “Click” chemistry and atom transfer radical polymerization (ATRP) has been investigated. For this purpose, the linear arms of the star polymers are synthesized by ATRP and nucleophilic substitution reactions first followed by the light-induced click reactions between arms containing a reactive chain end group and a multifunctional coupling agent. Spectroscopic and chromatographic investigations revealed that successful star polymers have been achieved by this technique.



## 1. G R

Polimerler monomer olarak adlandırılan basit moleküllerin kimyasal bağlarla bağlanması sonucu oluşan yüksek moleküler ağırlığa sahip makromoleküllerdir. Bu yapıların içeriği, morfolojik yapıları ve sentez yöntemleri özelliklerinin belirlenmesinde etkindirler. Aynı monomer yapılarına sahip oldukları halde sentez yöntemleri de farklı olursa farklı özellikler kazanmaktadırlar. Yıldız polimerler birkaç lineer polimer zincirinin bir merkez çekirdeğe bağlı olduğu dallanmış yapılarıdır.(Grest, Fetters et al. 1996) Bu yapılar şekil 1.1 de de gösterildiği gibi kol ve çekirdek olmak üzere iki birimden oluşmaktadır. Yıldız polimerler sahip oldukları farklı moleküler ağırlıkları ve kimyasal kompozisyonlarından dolayı oldukça ilgi uyandıran yapılarıdır. Ayrıca çözültüdeki faz ayrımı davranışları sebebiyle diğer polimerlerden ayrılan fiziksel özelliklere sahiptirler. Aynı kol yapılarından meydana gelebildikleri gibi farklı kollara sahip yıldız polimerler de bulunmaktadır. (Hadjichristidis 1999)



**ekil 1.1** : Yıldız polimerlerin genel gösterimi

Yıldız polimerler diğer polimerlere oranla daha kompakt yapılara (düşük viskozite ve hidrodinamik hacim) ve daha fazla fonksiyonel gruplara sahip olmalarından dolayı daha çok tercih edilmektedir.(Inoue 2000) Kontrollü polimerizasyon sistemleri iyi tanımlanmış kompleks makromoleküler yapıların sentezi için oldukça etkili bir yöntem olmasına rağmen yıldız polimerlerin kontrollü

polimerizasyon teknikleriyle sentezleri ço u zaman zordur. Bu sebeple yıldız polimerlerin sentezi çekirdek ve kolların olu um sırasına göre üç ana kategoriye ayrılabilir; i) çekirdek-öncelikli, ii) kol-öncelikli ve iii) çapraz-ba lanmadır.( Inoue et al. 2000, Gao, Matyjaszewski et al. 2009) Her üç yönteminde birbirlerine göre üstün ve eksik yanları bulunurken kullanılacak olan yakla ımlar ko ullara göre seçilir.

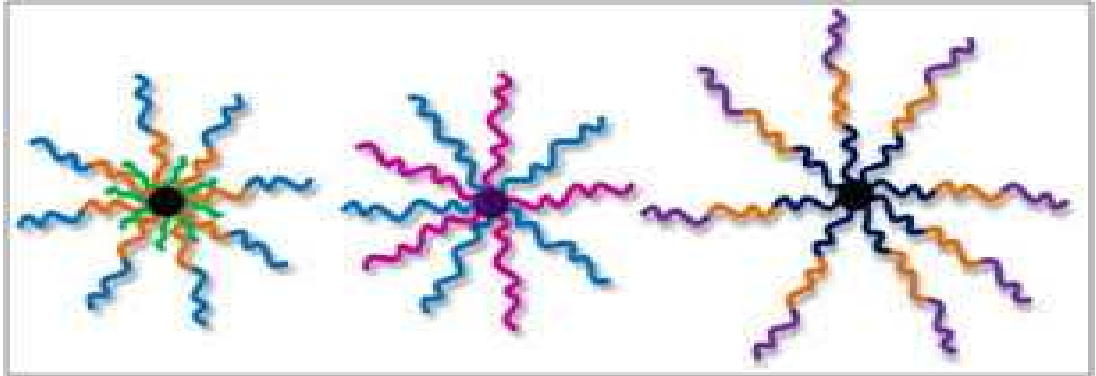
“Click” kimyası ürünleri kararlı olan, sentez ko ullarından do an hava, su ve solvent kirliliklerinden etkilenmeyen, yüksek verimli, hızlı, yüksek seçicilikli, birçok fonksiyonel grupta uyumlu ve ihmal edilebilir seviyede yan ürün olu turan yada yan ürün vermeyen kimyasal tepkimelerden olu maktadır. Bu tepkimeler sayesinde polimer teknolojisinde bir araya getirilmesi çok zor gözük en gruplar kolaylıkla birle tirilmektedir. “Click” kimyasının bu avantajları sayesinde farklı gruplara sahip, blok, a 1, yıldız, fırça ve çapraz-ba lı polimerler kolaylıkla sentezlenmektedir.

Tez çalı ması kapsamında foto-Click yöntemi kullanılarak atmosferik ortamda, oda sıcaklı ında ve UV 1 1 1 altında üç kollu poli(metil metakrilat) ve 4 kollu polistiren yıldız polimerler bakır katalizörlü ünde sentezlendi. Elde edilen yıldız polimerlerin karakterizasyonu spektroskopik, kromatografik ve termal yöntemlerle aydınlatıldı. Sonuç olarak farklı kol sayılarına sahip yıldız polimerlerin daha az enerji kullanılarak daha ekonomik olarak elde edilmesi incelendi.

## 2. TEORİK BİLGİ

### 2.1 Yıldız Polimerler

Yıldız polimerler dallanmış yapılı makromoleküllerin en temel halidir. Polimer zincirlerinin tek bir çekirdeğe bağlı olarak oluşturdukları yapılara yıldız polimer denir. Çekirdek ve kollardan meydana gelen yıldız polimerler kolların farklı monomer ve polimerik yapılardan meydana gelmesine göre çeşitli özellikler kazanırlar. Polimerdeki dallanmış yapı malzemenin fiziksel özelliklerini, işlenebilirlik karakterini etkileyen önemli bir yapısal etkidir. Dallanmış yapıdaki polimerler yüksek segment yoğunluklarından dolayı lineer polimerlerle karşılaştırıldığında çok daha sıkı bir yapıdadırlar bu da malzemenin kristalin, mekanik ve viskoelastik özelliklerini etkileyen bir faktördür. Farklı mimariye sahip dallanmış yapı polimerlere oranla daha az hacim kapladığından dolayı viskozitesi daha düşüktür. Monomer sayıları kesin bilinen yapılar arasında en iyi tanımlanmış olanlar yıldız polimerlerdir. Yıldız polimerler doğrusal polimerlere oranla daha kompakt yapılara (düşük viskozite ve hidrodinamik hacim) ve daha fazla fonksiyonel gruplara sahip olmalarından dolayı daha çok tercih edilmektedir.(Hadjichristidis, Pispas et al. 1999)



**ekil 2.1 :** Farklı kol sayılarına ve türlerine sahip yıldız polimerlerin gösterimi

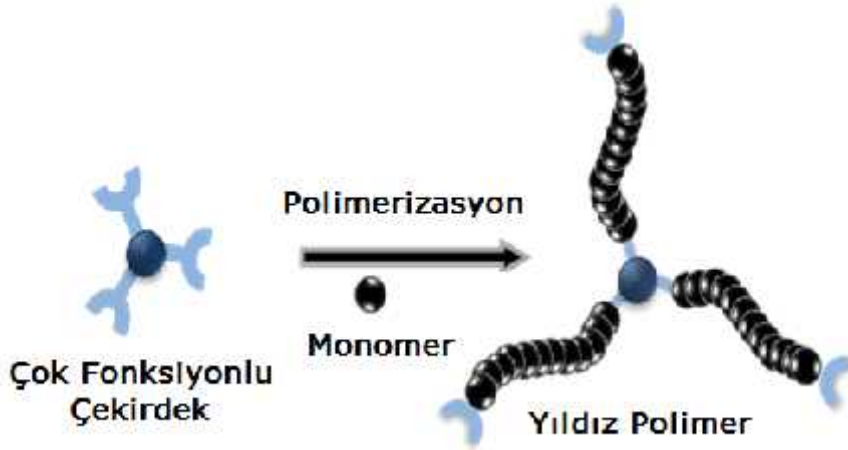
### 2.2 Yıldız Polimerlerin Sentezi

Kontrollü polimerizasyon sistemleri iyi tanımlanmış kompleks makromoleküler yapıların sentezi için oldukça etkili bir yöntem olmasına rağmen yıldız polimerlerin

kontrollü polimerizasyon teknikleriyle sentezleri ço u zaman zordur. Bu sebeple yıldız polimerlerin sentezi çekirdek ve kolların olu um sırasına göre üç ana kategoriye ayrılabilir; i) çekirdek-öncelikli, ii) kol-öncelikli ve iii) çaprazba lanmadır.(Gao and Matyjaszewski 2009)

### 2.2.1 Çekirdek Öncelikli (Core-First):

Çekirdek öncelikli yakla ımda, uygun fonksiyonel gruplara sahip küçük molekül a ırlıklı bir yapı ile, bu fonksiyonel gruplarla tepkimeye girebilecek uç gruplara sahip polimerlerin tepkimesi sonucu yıldız polimerler sentezlenir. Yöntem çok fonksiyonlu ba laticılar yardımıyla çekirdekten zincir büyümesi eklinde gerçekleşmektedir. Bu yöntemle homopolimer yada kopolimer sentezleri mevcut olmakla beraber yapılacak kopolimerlerdeki farklı polimerik yapıların birbirlerinin tepkimelerinin engellememesi gerekmektedir. Yıldız polimerlerin sentezinde bu yakla ımın kullanılması için önce uygun çekirdek yapılarının sentezlenmesi gerekmektedir ( ekil 2.2).



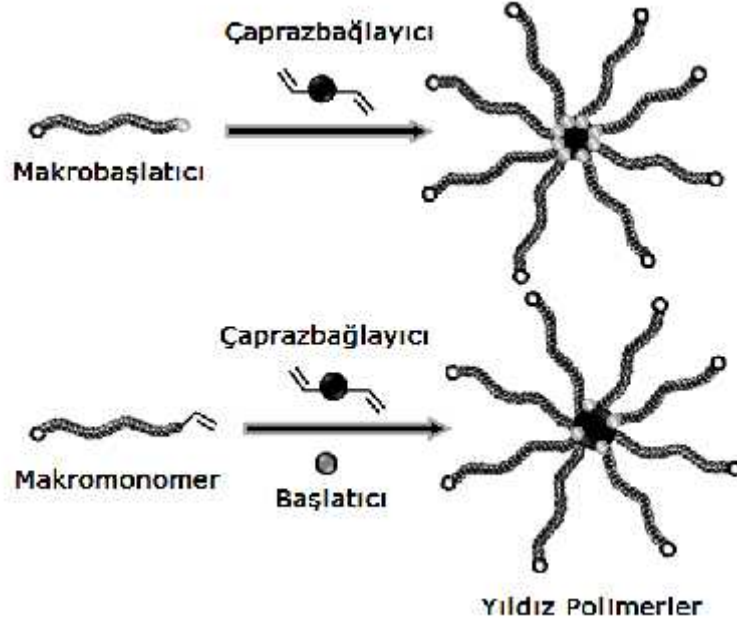
ekil 2.2 : Çekirdek öncelikli yöntemle yıldız polimerlerin sentezi

### 2.2.2 Kol Öncelikli (Arm-First):

Kol öncelikli yakla ımda, ya ayan anyonik polimerizasyon tekni i kullanılmaktadır. Burada molekül a ırlı ı bilinen dar polidispersiteli makroba laticı yada makromonomer divinilbenzen gibi bir çaprazba layıcının kullanılarak zincirlerin birle tirilmesiyle yıldız polimerler sentezlenmektedir. Zincir uçlarında bulunan aktif bölgeler reaktif fonksiyon ta ıyan bile en ile kimyasal olarak ba lanarak yıldız



polimeri olu turur. Ba lanma ajanı olarak kullanılan çapraz ba layıcıların fonksiyonaliteleri yıldız polimerin kol sayısını belirlemektedir. Ortamdaki reaktiflerin konsantrasyonu ve divinil benzen/stiren oranının burada çok büyük önemi vardır. Belli bir de erin üzerinde oldu u taktirde çapraz ba lanmaya yol açılır ( ekil 2.3).



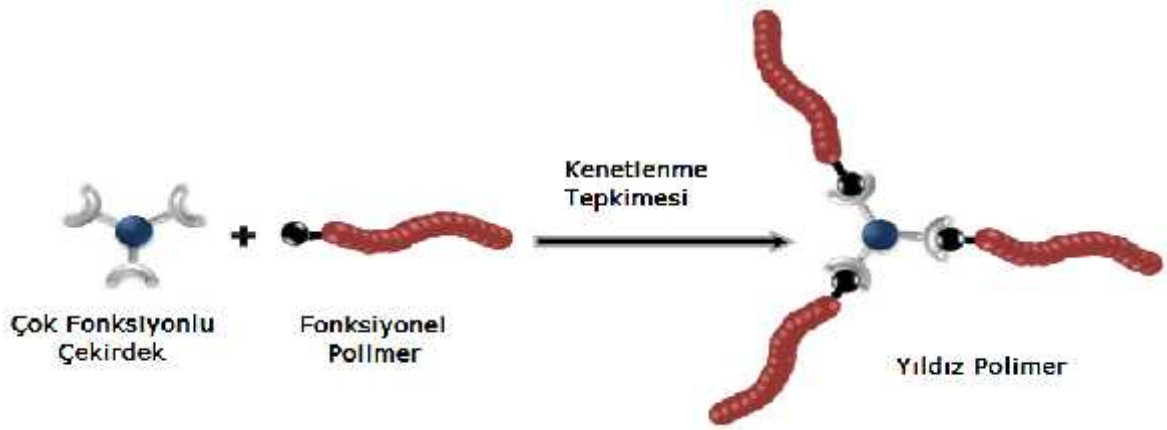
**ekil 2.3 :** Kol öncelikli yöntemle yıldız polimerlerin sentezi

ekil 2.3 de kol öncelikli yakla ımla yıldız polimerlerin gösterimi yer almaktadır. ekilde gösterildi i gibi kolları olu turacak yapının aktif ucunun olması durumunda direk fonksiyonel uca sahip reaktif bile en ile yıldız polimer direk sentezlenebilmektedir. Kolları olu turacak yapılarda aktif uç bulunmadı ı durumlarda ise fonksiyonel uç bir ba laticı kullanılarak aktiflik ve reaksiyonun gerçekte mesi sa lanmaktadır.

Kol öncelikli yakla ımın avantajı önceden karakterize edilmi kollar oldu ndan yıldız polimerin karakterize edilmesine gerek duyulmadan iyi tanımlanmı yapının elde edilmesidir. Dezavantajı ise uzun süre gerektirmesi ve ürünlerin saf olarak elde edilebilmesi yani tam ba lanmanın gerçekte eabilmesi için oranlar belirlenirken kolların çok az miktarda fazlasının ilave edilmesidir.

### 2.2.3 Kenetlenme Tepkimesi (Coupling-Onto):

Çok fonksiyonlu çekirdek ile fonksiyonel polimerlerin kenetlenme tepkimesi sonucu birbirleriyle birleşerek yıldız polimerlere dönüşmesiyle meydana gelen yaklaşımdır (ekil 2.4).



ekil 2.4 : Kenetlenme tepkimesiyle yıldız polimerlerin sentezi

## 2.3 Kontrollü Polimerizasyon Yöntemleri

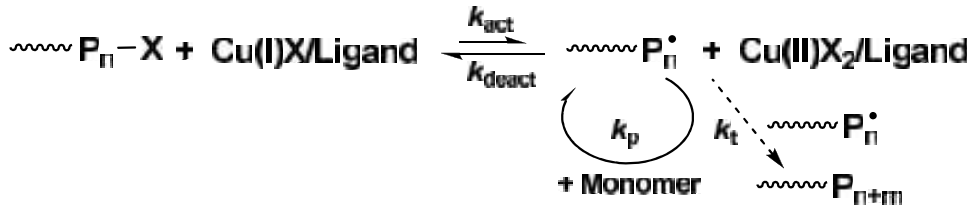
Serbest radikal polimerizasyon yönteminde iyi tasarlanmış yapısal özelliklere ve mimariye sahip polimerlerin sentezine olanak sağlaması için kontrollü /ya ayan polimerizasyon teknikleri geliştirilmiştir. Bu prosesler büyüyen radikalın tersinir sonlanmasına izin vererek birleştirilmelerine dayanmaktadır. Kontrollü polimerizasyon reaksiyonları birinci derece kinetik davranış gösteren, polimerizasyon dereceleri reaksiyon öncesinde belirlenebilen reaksiyonlardan oluşmaktadır. Reaksiyonların sonucunda düşük polidispersiteye sahip ve uzun ya ayan polimer zincirleri oluşmaktadır. Bu proseslerin iyi tanımlanması ve çalışmaları üç türü bulunmaktadır.(Braunecker and Matyjaszewski 2007)

### 2.3.1 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Kontrollü/“ya ayan” radikal polimerizasyon iyi tanımlanmış kompleks makromoleküler yapıların sentezi için oldukça basit ve etkili bir yöntemdir. (Wang and Matyjaszewski 1995; Matyjaszewski and Xia 2001) Kontrollü mimari denilince, moleküler ağırlık kontrolü, uç grup kontrolü, blok kopolimer oluşabilme yeteneği ve ya ayan karakteri akla gelmektedir. Üstesiz, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) en çok araştırılan kontrollü/“ya ayan” radikal polimerizasyon yöntemidir.

Sistemin birçok fonksiyonel gruba karşı toleranslı olması ve deneysel koşullarının kolaylığı sebebiyle de çokça tercih edilen bir yöntemdir.

ATRP Cu(I)/Ligand sistemi ile katalizlenen yavaş serbest radikal polimerizasyon sistemidir. (Sawamoto, 1995; Wang, Matyjaszewski, 1995; Percec ve Barboiu, 1995) Sistemde metal ve uygun ligand bir arada kullanılmaktadır ve metal olarak en çok bakır tercih edilmektedir. Bakır kompleksli ATRP sistemlerinde genellikle stiren ve akrilat gibi monomerlerle çalışılmaktadır. Polimerizasyon inert bir çözücü içerisinde gerçekleştirildiği gibi yavaş (bulk) fazında da gerçekleştirilmektedir.



**ekil 2.5 :** Atom transfer radikal polimerizasyonun genel mekanizması

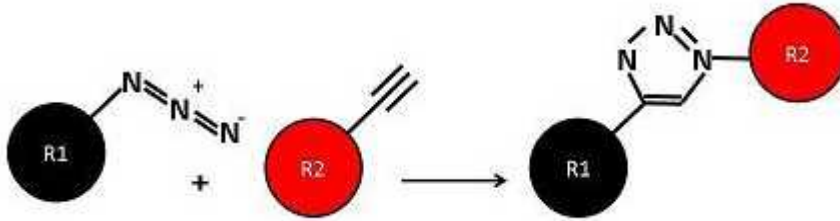
ATRP reaksiyonunun genel prosedürü küçük bir molekül ya da makromolekül ve radikal transfer edilebilen atom veya gruplarla metal katalizörlü yavaş redoks reaksiyonu şeklinde gerçekleştirilir ( ekil 2.5). Metal katalizör halojen içerdiği için elde edilen polimerin uç grupları brom ya da klor gibi bir halojenden oluşur. Yükseltgenme basamağında bulunan (Cu(I)) organik halojenürden halojen atomunu kopararak radikal oluşturulur, oluşturulan radikal monomere eklenerek proses başlar. Monomerlerin teker teker eklenmesiyle zincir uzaması meydana gelir. Her bir monomerin bağlanması sırasında zincirin radikal olan ucuna (Cu(II)) tarafından halojen transfer edilir ve (Cu(II)) Cu(I)'e indirgenir. Reaksiyonlardaki bu tersinirlik sistemin kontrol edilmesini sağlamaktadır. Zincir uzaması önceden belirlenmiş molekül ağırlıklarına ve polidispersiteye ulaşmaya kadar devam eder. Polimerin zincir uzunluğu başlıca monomer miktarı ve diğer bileşenlerle ayarlanabilmektedir. ATRP sisteminde prosesdeki bütün zincirler eş zamanlı olarak büyüdüğünden düşük polidispersitede ürünler elde edilmektedir.

ATRP ürünlerinde düşük miktarda metal içeriğinin bulunması, katalizör ve başlatıcı seçimini mümkün kılması ATRP'nin avantajları arasındadır. ATRP metodu homopolimerler, çeşitli blok kopolimerler ve telekellik polimerler, blok, ağırlık, fırça ve yıldız polimerler gibi yapılarının sentezi için kullanılmaktadır. (Davis and Matyjaszewski 2002)

## 2.4 Click Kimyası

“Click” kimyası terimi ilk kez 1999’da Dr. Barry Sharpless tarafından ortaya konulmuştur. Bunu takip eden senelerde önemi anlaşılmış ve sonrasında konu üzerine bir çok çalışma yapılmıştır. “Click” kimyası çeşitli tepkime koşullarında gerçekleştirilen, yüksek verimli, hızlı, yüksek seçicilikli, birçok fonksiyonel grupla uyumlu ve etkisiz yada hiç yan ürün vermeyen kimyasal tepkimeler topluluğudur. (Kolb, Finn et al. 2001)

Click kimyası reaksiyonları düşük termodinamik entalpide yüksek hassasiyete ulaşılarak kısa sürede gerçekleştirilmektedir. Click kimyası genel olarak yüksek verimli, bir çok fonksiyonel grupla uyumlu ve çalınan, çözücü karakterine bakmaksızın çözücü tarafından etkilenmeyen ve çeşitli ara yüzelerde (katı/sıvı, sıvı/sıvı ya da katı/katı gibi) gerçekleştirilebilen reaksiyonlar topluluğudur. Bu nedenle “Click” kimyası olarak adlandırılan geniş reaksiyon sınıfı polimer modifikasyon tekniği olarak büyük ölçüde kullanılmaktadır.



ekil 2.6 : Click kimyası konseptinin genel gösterimi

Click reaksiyonlarının bu kadar geniş alanlarda kullanılması katalizör çeşitliliğini de beraberinde getirmektedir. Sistemde farklı reaksiyonlar için çeşitli metal katalizörlerinin (Ru, Ni, Pt, Pd ve Cu(I)) kullanılması mümkündür. Fakat bu metal katalizör çeşitliliği içerisinde en çok tercih edilen katalizör Cu(I) ve bakırın kompleksleridir. Bakır türevi katalizörlerin kullanıldığı sistemlerde verim %90-95 civarlarında olmaktadır. Bakır katalizörlü azit-alkin 1,3-dipolar siklo katılma tepkimesi olarak bilinen “Click” tepkimesi bakırın yükseltgenme ve indirgenme olaylarına dayanmaktadır. Sentezler sırasında Cu(I) elde etmek için uygun indirgenme ajanları yardımıyla gerek kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler gerek fotokimyasal yöntemler kullanmak mümkündür.

“Click” kimyası ve CRP yöntemlerinin uyumluluğu sebebiyle bu iki yaklaşım birbirinin tamamlayıcısı olarak birçok sentezde kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin

birlikte kullanılması farklı mimariye sahip polimerlerin ve fonksiyonel yapıların sentezlenebilmesine imkan vermiştir. Cu(I) katalizörlü ünde gerçekleştirilen azid-alkin siklo katılma reaksiyonu ile sentezlenecek polimerlerin büyük çoğunluğunda ATRP yöntemi tercih edilmektedir.(Lutz, Borner et al. 2005; Fournier, Hoogenboom et al. 2007)

#### **2.4.1 Click Kimyası Tepkimelerinin Sınıflandırılması**

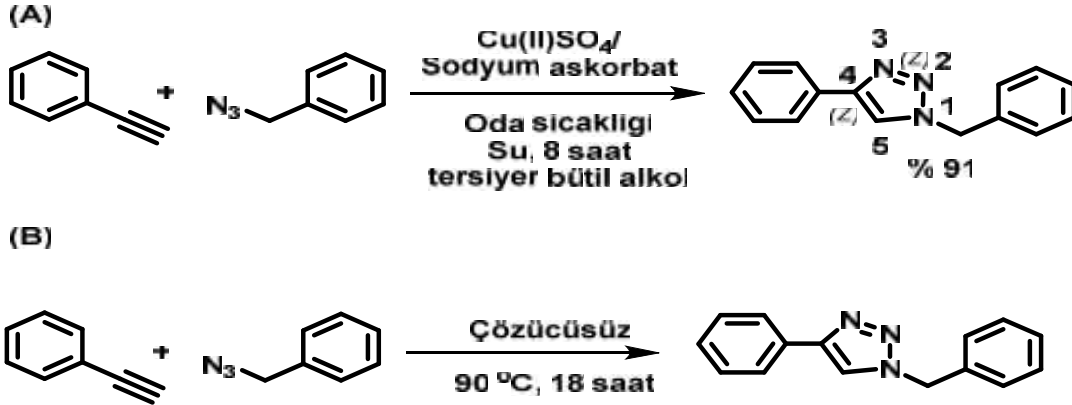
“Click” reaksiyonları genel olarak dört ana grupta toplanmaktadır. Bakır katalizörlü ünde gerçekleştirilen en azid ve alkin gruplarının Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonu (CuAAC) başta olmak üzere; epoksit, aziridin ve aziridinyum gibi küçük üyeli halkaların nükleofilik halka açılma tepkimeleri, Diels-Alder (DA) tepkimeleri ve tiyol fonksiyonel grubu ile bir çiftte başta arasında meydana gelen tiyol-en tepkimesi de “Click” kimyası olarak sınıflandırılmıştır.

##### **2.4.1.1 Huisgen tipi 1,3-dipolar halka katılma tepkimeleri**

Bakır katalizörlü ünde gerçekleştirilen en uç fonksiyonlu azid ve alkin gruplarının Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonu Click kimyası reaksiyonları arasında en çok tercih tepkimedir. Azid-alkin siklokatılma reaksiyonu aslında 1980 yılında Huisgen tarafından keşfedilmiştir.(Huisgen, Szeimies et al. 1967) Ancak bu tepkime yüksek sıcaklıkta ve düşük seçicilikte ve daha uzun sürede gerçekleştirilmektedir. Daha sonra Sharpless ve Meldal bu reaksiyonu oda sıcaklığında, basit reaksiyon koşullarında, yüksek seçicilikte ve verimde gerçekleştirildiler. Bu özelliklerinden dolayı bakır katalizörlü azid-alkin siklokatılma reaksiyonu en çok kullanılan “Click” reaksiyonudur.(Rostovtsev, Green et al. 2002; Meldal and Tornøe 2008)

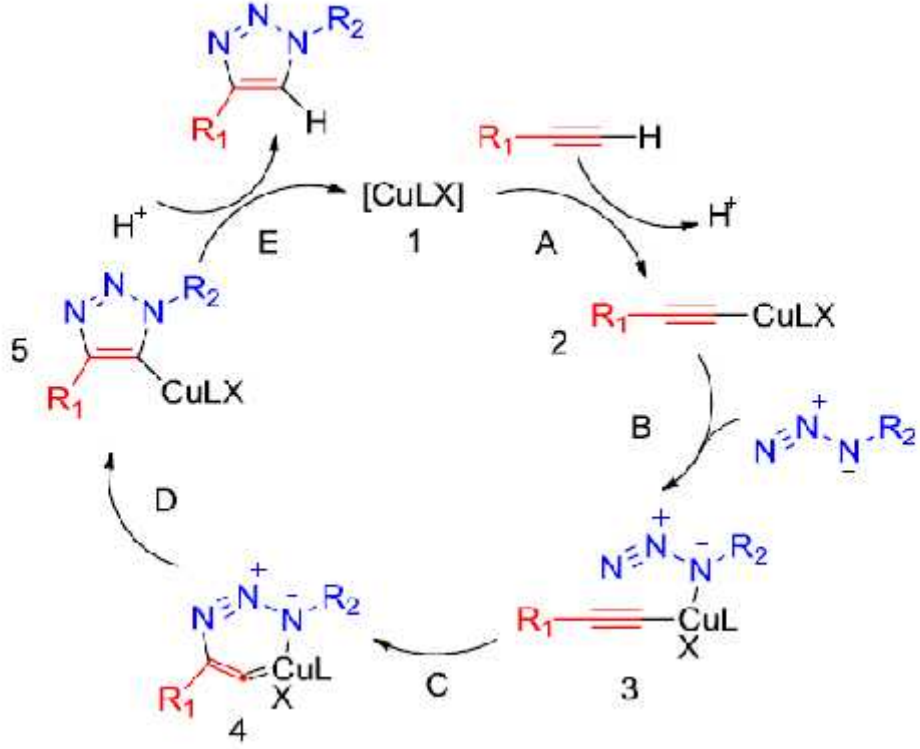
Siklo katılma reaksiyonları katalizörlü ortamda gerçekleştirilebildiği gibi katalizörsüz olarak da gerçekleştirilebilir. Katalizör olmadan gerçekleştirilen tepkimeler ekstra ısıya ve uzun sürelere ihtiyaç duymaktadır. Bakır katalizörlü ünde ise oda koşullarında kolaylıkla gerçekleştirilebilen bir tepkime olup, fazladan bir ısı uygulaması gerektirmez ve geniş bir sıcaklık aralığında kısa sürede gerçekleştirilebilir. Aynı zamanda pH 5-12 aralığında sorunsuz şekilde çalışmaktadır. Tepkime katalizörsüz gerçekleştirildiğinde ise reaksiyon etkinliği  $10^7$  kat düşmektedir. Ayrıca katalizörsüz gerçekleştirilen reaksiyonda yan ürün olarak 1,5-disübstitüe triazolü oluşmaktadır. Bu durum “Click” kimyasının olumsuz ürün kromatografik yöntemlere

ba vurmaksızın ayrılabilir ilkesinin gere ini de sa lamamaktadır. Çünkü olu an yan ürünün ayrılması kromotografik yöntemlerin kullanımını gerektirebiliyor.



ekil 2.7 : 1,3-dipolar Huisgen siklokatalması reaksiyoları; A) Bakır katalizörlü, B) Termal katalizörsüz

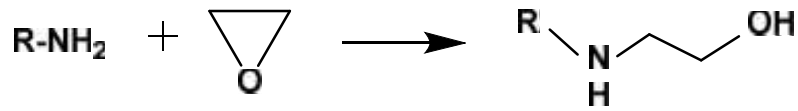
Bakır(I) katalizörlü ünde gerçekleşen azid-alkinsiklokatalma tepkimesinin mekanizması tamamiyle ortaya konulmu olmasada bir kaç basamaktan olu tu u bilinmektedir. Öncelikle Cu(I) katalizörü (1) ile alkin uç grubu asetilylidini (2) olu tururlar. Daha sonra azid grupları ile asetilylidi etkile erek (3) ara ürün meydana gelir. Ara üründeki üçlü alkin ba ı açılarak halkalı ürüne dönü mektedir (4). Olu an halka ürünü daha kararlı hale gelmek suretiyle triazol halkasını içeren son ürünü (5) olu turur. Alkine ba lı elektron çekici grupların halka kapanmasını hızlandırdı ı bilinmektedir. Bakır (I) katalizörü tepkime karı mına do rudan katıldı ı gibi dolaylı olarak bakır (II)'in indirgenmesiyle de sisteme dahil edilebilir. Özellikle bakır(II) sulfatın suda sodyum askorbat ya da askorbik asitle indirgenmesiyle üretilen bakır (I) katalizörlü yaygın olarak kullanılmaktadır.



**ekil 2.8 :** Bakır(I) katalizörlü azid-alkin dipolar siklo katılmas tepkimesinin mekanizması

#### 2.4.1.2 Nükleofilik halka açılmaları

Nükleofilik halka açılması olayı doymamı halkalı eterler,halkalı esterler(laktonlar), halkalı amitler(laktamlar), halkalı aminler(iminler) ve epoksi gibi halkalı yapıların nükleofil varlı ında tepkime vererek düz zincir yapısına geçi leridir ( ekil 2.9).

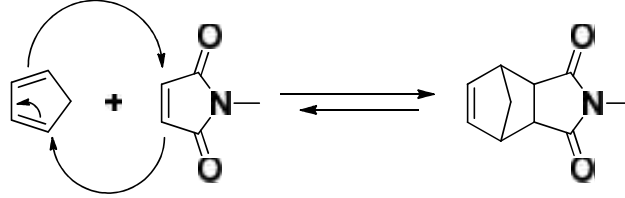


**ekil 2.9 :** Nükleofilik halka açılması

#### 2.4.1.3 Diels-Alder tepkimeleri

Diels-Alder reaksiyonları genellikle organik kimyada kullanılan 1928'de Otto Diels ve Kurt Alder tarafından ke fedilen çok yönlü bir reaksiyondur.(Sauer and Sustmann 1980) Bu tepkimede reaksiyona giren maddelerden birisi dien (iki tane konjuge çift ba 1 olan)di eri dienofil (dien seven-bir tane çift ba 1 olan) elde edilen ürün ise katılma ürünü olarak adlandırılır.Diels-Aldertepkimesinde, dien ve dienofilin iki pi ba 1 harcanarak iki yeni sigma ba 1 olu ur. Katılma ürünü, bir ikili ba 1 olan altı üyeli yenibir halka eklindedir. Sigma ba ları genellikle pi ba larından daha zor

parçalanan bir ba oldu undan, ürünün olu umu genellikle enerji olarak desteklenir, fakat ço u Diels-Alder tepkimesi tersinirdir. Diels-Alder siklokatalıma reaksiyonları özellikle kataliz gerektirmeyen, kullanılan dienofil ve dien moleküllerine ba lı olarak de i ik sıcaklıklarda, su yada organik çözücülerde gerçekleştirilen etinkimsiyal reaksiyonlardır ( ekil 2.10).(Kagan and Riant 1992; Nicolaou, Snyder et al. 2002)



**ekil 2.10** : Diels-Alder reaksiyonlarının genel gösterimi

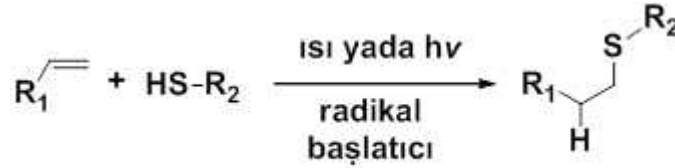
Sıcakta gerçekleştirilen [4+2] siklokatalıma reaksiyonlarına Diels-Alder reaksiyonu adı verilir. Bu siklo katılma reaksiyonu bir konjuge dienle (molekülün geometrisi uygunsa dien konjuge olmayabilir) bir alken (veya asetilen) arasında gerçekleştirilir ( ekil 2.10). Reaksiyon ürününe Diels- Alder ürünü, alkene (veya asetilene) dienofil denir. Diende bulunan elektron veren sübstitüentler reaksiyon hızını artırırken, elektron çeken gruplar reaksiyon hızını azaltırlar. Dienofilde ise tam tersi doğrudur ve dienofil elektron çeken gruplarla aktiflendirilir. Diels- Alder ürünü bir veya iki çift ba lı bulunan altı üyeli halkalardır.

#### 2.4.1.4 Tiyol-En tepkimeleri

Genellikle tiyol-en tepkimeleri radikal ko ullarda ısısal veya ı ıkla parçalanabilen ba laticılardan yararlanılarak gerçekleştirilmektedir. Tepkime ba laticıların ürettikleri radikaller sayesinde ba lar. Tepkime üç a amadan olmaktadır; ba lama, ilerleme ve sonlanma basamakları. Isı ya da fotokimyasal yollarla parçalananan ba laticıların olu turdu u radikallerin tiyol yapısından hidrojen koparmasıyla tiyil radikali ( $RS^\bullet$ ) ile di er yan ürünler olu ur. S-H ba ının termal ve fotokimyasal olarak homolitik olarak parçalanabildi inin belirlenmesi üzerine tiyol en reaksiyonları ba laticısız olarak da gerçekleştirilmektedir. Fakat katalizörlü gerçekleştirilen reaksiyonların etkinli inin fazlalı ıda (hızlı gerçekleştirilmesi) bir gerçektir. ilerleme a amasında, tiyil radikali C=C çifte ba ına kenetlenerek karbon merkezli, radikal formda bir ara yapı olu turur. Sonlanmada ise karbon merkezli radikal, di er bir tiyolün hidrojenini koparır ve nihai ürün elde edilmi olur. Tepkimenin çok hızlı



gerçekle iyor olması ve olu an ürünün kararlı ı sebebiyle tiyol en reaksiyonları “click” kimyasına dahil edilmi tir. Tepkimenin temel mekanizması ekil 2.11 de gösterilmi tir.(Hoyle, Lee et al. 2004; Hoyle and Bowman 2010)



ekil 2.11 : Tiyol-en reaksiyonlarının genel gösterimi

#### 2.4.2 CuAAC “Click” Kimyasının Dezavantajları

“Click” kimyasının saydı ımız pozitif etkilerin yanında CuAAC “Click” tepkimesi a ır metal katalizör ihtiyacı, çözücüsüz ortamlarda çalı amaması ve dı bir etkiyle kontrol edilememesi gibi bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Cu(1) in direk kullanıldı ı durumlarda sistemin kesinlikle oksijensiz bir ortamda gerçekle tirilmesi zorunlulu u da bu dezavantajların ba ında gelmektedir ( ekil 2.12). Tüm bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak için “Click” kimyasının prensiplerine uygun alternatif yeni reaksiyonların ke fi ya da iyi bilinen “Click” reaksiyonların modifiye edilmesi büyük önem kazanmı tir. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için bakır(I) katalizörünü ortamda olu turan (in situ) yeni yöntemler geli tirilmi tir.(Mamidyala and Finn 2010)



ekil 2.12 : Bakır(I)’ın oksijenle bakır(II)’ye yükseltgenmesi

Seçilen alkin ve azitin cinside tepkimenin verimini etkiler. Genellikle bir azit grubunun ba lı oldu u alkil grubunun elektronca zengin olması istenir. Alkin grubu ta ıyan reaktif için ise genellikle elektron çekici grupların yapıda bulunması istenir. Alkin grupları kendi arasında kenetleme reaksiyonları verebilir. Bunu engellemek içinde büyük hacimli bazların kullanılması gerekir.

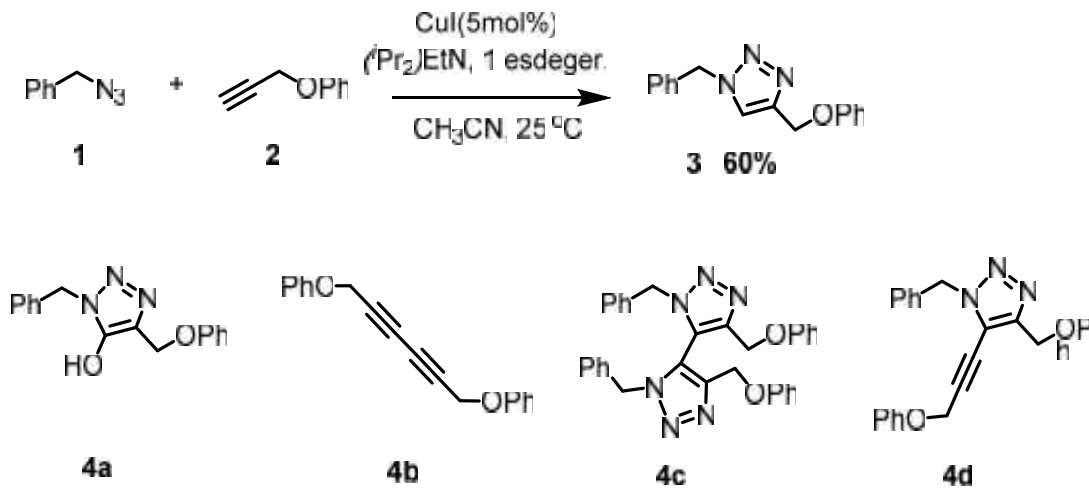
#### 2.4.3 CuAAC Click Kimyasında Kullanılan Katalizör Sistemleri

Click kimyası tepkimesinin ke finden itibaren tepkimenin fonksiyonel gruplara, çözücülere ve katkı maddelerine kar ı uyumlulu u test edilmi tir. stenen ürünlerin eldesi için farklı katalizör çe itleri belirlenmi tir. Bir çok bakır(I) türevlerinin,

Cu(I)Cl, Cu(I)Br, Cu(I)I, Cu(I)OAc, [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> ve [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]OTf, tepkimeyi katalizlediği görülmüştür. Özellikle iyot anyonu alkin gruplarıyla tepkimeye girerek iodoalkin oluşturduğundan dolayı Click tepkimesi için uygun olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca Cl anyonlarının fazlalığı biyomoleküllere zarar vermesinden dolayı tercih edilmemektedir. Sulu ortamda gerçekleşen “Click” tepkimeleri için genellikle Cu(I)Br, Cu(I)OAc ya da Cu(II)SO<sub>4</sub> e zamanlı indirgenmesiyle elde edilen Cu(I) katalizörleri önerilmektedir. (Moses and Moorhouse 2007; Wu and Fokin 2007; Amblard, Cho et al. 2009)

Cu(II) tuzları indirgenmeden “Click” tepkimesini katalizlemediği literatürde belirtilmiştir. Bu tuzlar genellikle alkol, amin, aldehit, tiyol, fenol ve karboksilik asit gibi organik bileşikler tarafından indirgenerek “Click” tepkimesinde kullanılmaktadır. (Hein and Fokin 2010)

Bakır elementi +2, +1 ve 0 olmak üzere üç farklı oksidasyon basamına sahiptir. Termodinamik olarak en kararlı olan olan Cu<sup>+</sup> iyonudur. Cu<sup>+</sup> iyonu elektron vererek Cu<sup>2+</sup> yükseltgeniği gibi orantısız parçalanarak Cu<sup>2+</sup> ve Cu<sup>0</sup> iyonlarına dönüşebilmektedir. Cu<sup>2+</sup> iyonları Glaser tipi alkin-alkin kenetlenme tepkimelerini katalizlediği için aşırı miktarda ortamda bulunması uygun değildir. Cu<sup>+</sup> iyonları ise oksijen varlığında Cu<sup>2+</sup>’ye yükseltgeniği için tepkime koşullarında ortamdaki oksijenin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu dezavantaj oksijenden etkilenmeyen Cu<sup>2+</sup> iyonunun tepkime sırasında kimyasal, fotokimyasal ya da elektrik akımıyla indirgenmesiyle elde edilen Cu<sup>+</sup> iyonu katalizör olarak kullanılarak giderilmiştir.

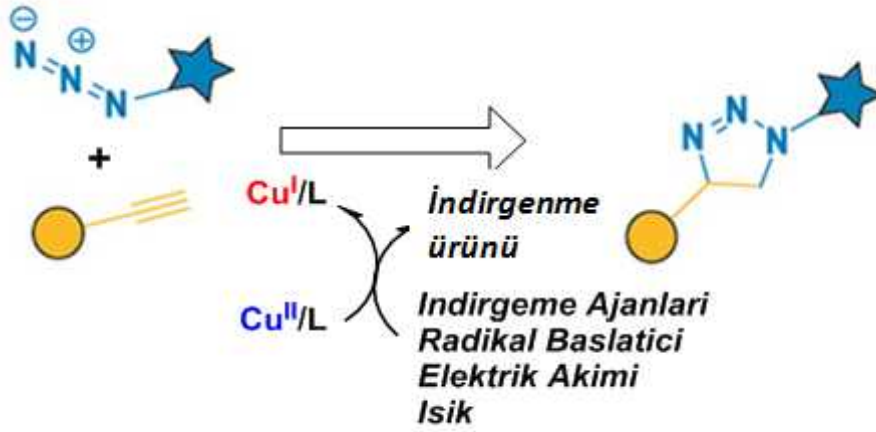


**ekil 2.13 :** 1,3-dipolar Huisgen azid-alkin siklokatılma tepkimesinde yan ürün oluşumu

Askorbat ve türevleri oksijen varlığında gerçekleşen “Click” kimyasında gerekli  $\text{Cu}^+$  katalizörün  $\text{Cu}^{2+}$ ’den üretilmesini sağlayan ılımlı bir indirgeyicidir. Ticari olarak kolay bulunan bakır (II) sülfat/sodyum askorbat yada bakır (II) asetat/sodyum askorbat katalizör çiftleri “Click” kimyasında çok çabuk kendilerine yer bulmuşlardır.(Hong, Presolski et al. 2009) Bu katalizör çiftlerinin kullanıldığı “Click” tepkimelerde bakır asetil yitiriminin olumsuz etkilerini desteklemesinden dolayı su en ideal çözücüdür. Bu prosedür sayesinde tepkime ortamındaki oksijen miktarı azaltılarak yan ürünlerin büyük kısmı engellendiği gibi triazol halkasında %90 verimle elde edilmektedir.

Bakır katalizörlü azid-alkin siklokatılma tepkimesi için gerekli  $\text{Cu}^+$  iyonları elementel bakırın ( $\text{Cu}^0$ ) yükseltgenmesiyle de üretilmektedir. Bir parça metalik bakır teli ortama eklenip karışım 12-48 saat arasında bekletildiğinde de tepkime yine yüksek verimle gerçekleşmektedir. Sulu alkol (metanol, etanol ve tert-butanol) çözümleri, tetrahidrofuran ve dimetilsülfoksit çözücü olarak bu prosedür için uygundur. Bakır(II) sülfat tepkimeyi hızlandırmak için eklenebileceği gibi ortamda karbonat, bakır oksit ve metalik yüzeyler varsa bakır(II) sülfata gerekte duyulmayabilir. Metalik bakır katalizörlü ünde gerçekleşen Click tepkimeleri oda koşullarında uzun sürede gerçekleşebilir sonuç ürünü yüksek verimle elde edilirken çok düşük miktarda bakır kalıntısı bırakarak sentezlenmesine imkân sağlamaktadır. Mikrodalga ışınlarıyla yüksek sıcaklıkta “Click” tepkimesi 10-30 dakika gibi çok kısa sürede tamamlanmaktadır. Bakır nanopartikülleri, bakır oksit nanopartikülleri ve bakır nanodemetleri gibi bir çok heterojen  $\text{Cu}^0$  ve  $\text{Cu}^+$  katalizörleride ayrıca iyi katalitik özellikler sergilemektedir.

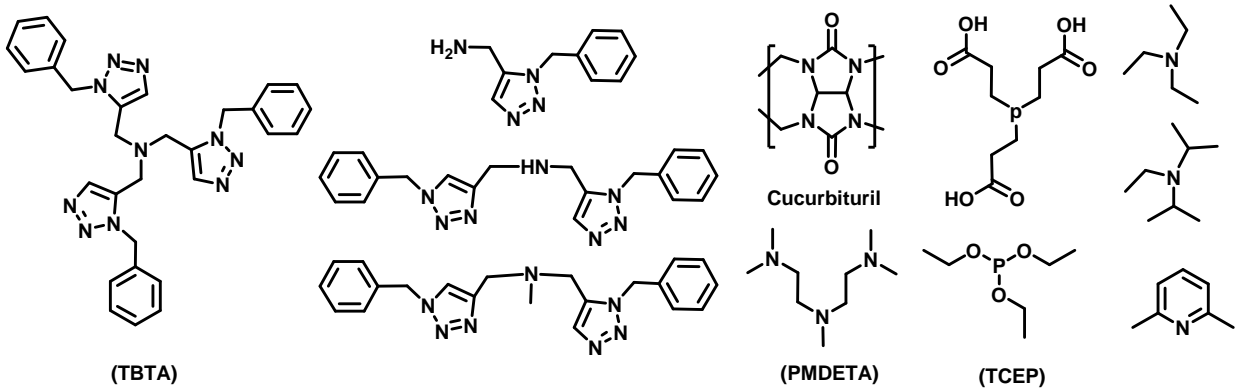
Tepkime ortamında bakır (I)’in farklı yollarla üretiminde “Click” tepkimesi için son derece kullanışlı bir yöntemdir. Uygun indirgenme ajanları kullanılarak kimyasal yollarla, elektrokimyasal veya fotokimyasal yöntemlerle bakır (II)’den bakır (I)’e üretimi etkin bir şekilde gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.14). Bu yöntemlerle “Click” kimyası yüzey kaplama, biyokonjugasyon ve nanoteknoloji gibi bir çok farklı alanlarda kullanımı yaygınlaşmıştır.



ekil 2.14 : Click kimyası için bakır(I)'in e zamanlı üretilmesi

#### 2.4.4 CuAAC “Click” Kimyasında Kullanılan Ligantlar

Cu(I) metalinin direk kullanıldığı sistemlerde, Cu(I) metali ile kompleks yapıp, metalin oksidasyon basamağını kararlı hale getiren ligandlara ihtiyaç duyulmaktadır.(Chan, Hilgraf et al. 2004) Bu ihtiyaç duyulan ligandların bir kısmı ekil 2.15’de verilmiştir.

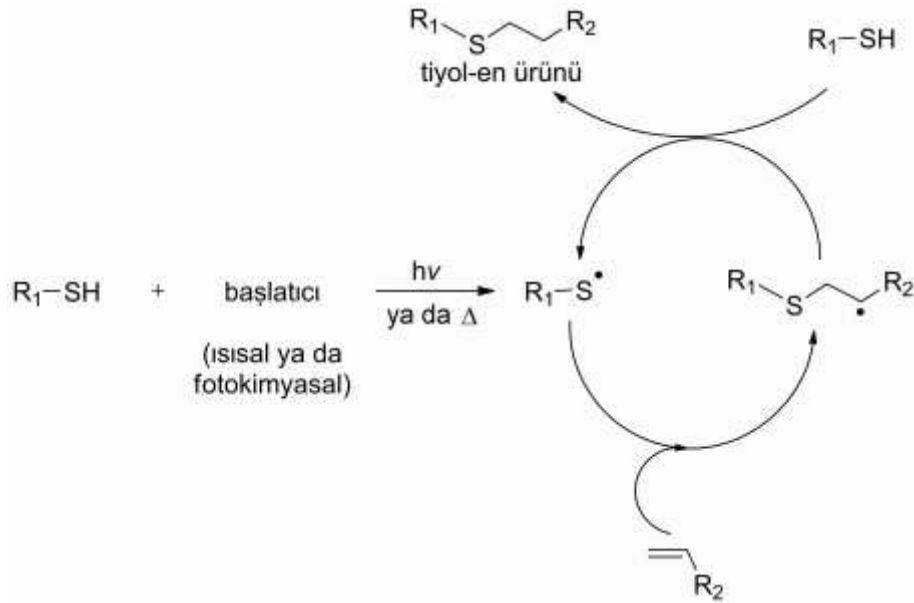


ekil 2.15 : Click reaksiyonunda ligant sistemleri

#### 2.4.5 Foto-“Click” Kimyası

Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma “Click” kimyası tepkimesi sayesinde organik kimya, supromoleküler kimya, ilaç kimyası, biyokonjugasyon ve malzeme bilimi gibi bir çok uygulama alanında bir araya gelmesi çok zor gözükken gruplar kolaylıkla birleştirilmektedir. Buna rağmen “Click” tepkimesi özellikle ağır metal katalizör ihtiyacı, çözücüsüz ortamlarda çalışmaması ve dış bir etkiyle kontrol edilememesi gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak için “Click”

kimyası konseptine uygun alternatif yeni tepkimelerin ke fi ya da iyi bilinen “Click” tepkimelerinin modifikasyonu üzerine halen bir çok ara tırma yapılmaktadır. Foto kimyasal tepkimeler termal tepkimelere göre, daha dü ük enerji ihtiyacı, hızlı gerçekleşmeleri ve hem konum hemde zaman olarak control edilebilmelerinden dolayı önemli avantajlara sahiptirler. Son zamanlarda foto uyarılmış tiyol-en ve tiyol-in, foto uyarılmış 1,3-dipolar siklo katılması, foto uyarılmış gerilmi halkalı siklo alkin ve azidlerin siklo katılması, foto uyarılmış benzodioksinon ve alkollerden ester oluşumu ve fotokimyasal Diels-Alder tepkimeleri foto “Click” tepkimeri olarak geliştirilmiştir. Özellikle foto uyarılmış tiyol-en ve tiyol-in tepkimeleri uygun koşullarda (odasıcaklı 1, hava atmosferinde) çok hızlı olmalarına rağmen radikal mekanizması yüzünden dış etkenlerden çok çabuk etkilenmektedir. Bununla beraber çift bağların kendi içerisinde katılma tepkimesi vermelerinden dolayı da polimer-polimer birleştirmelerinde dü ük etkinliğe sahiptirler.(Tasdelen and Yagci 2013)



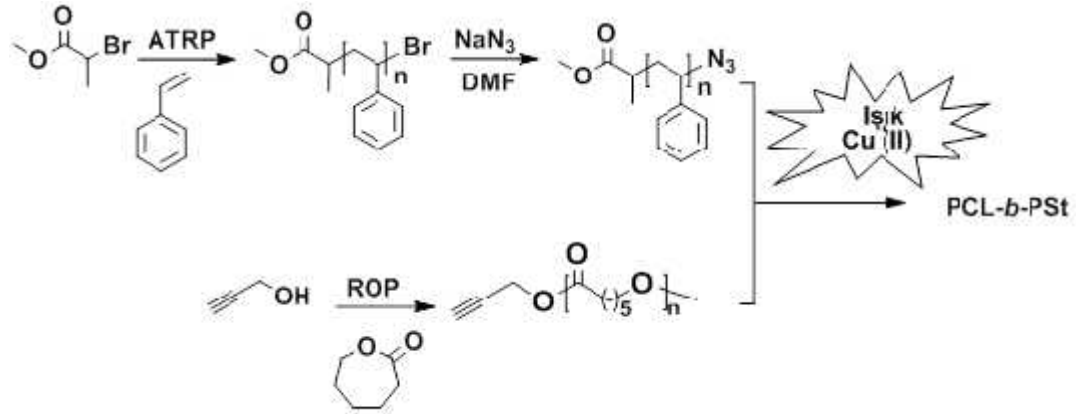
**ekil 2.16 :** Tiyol-Alken tepkimesinin genel mekanizması

Başlatıcı ortamında ısı yada foto kimyasal yollarla parçalanarak başlatıcıların oluşturduğu radikaller, tiyol yapısından hidrojen koparır ve tiyil radikali ( $RS\cdot$ ) ile diğer yan ürünler oluşur. Son dönemde yapılan bazı çalışmalarda tiyol grubundaki S-H bağının termal ve fotokimyasal olarak homolitik olarak parçalanabildiğini, dolayısıyla geleneksel bir başlatıcıya gerek kalmadan da tiyol-en tepkimesinin gerçekleşebileceğini ortaya koymuştur. Bununla birlikte radikal başlatıcıların varlığını tepkimenin net bir şekilde çok daha hızlı gerçekleşmesine olanak tanımaktadır. Geri dönüşüm ortamında, tiyil radikali  $C=C$  çift bağına kenetlenerek karbon merkezli,

radikal formda bir ara yapı oluşur. Buradaki katılma anti-Markovnikov kuralına göre ve tiyil radikalinin sterik olarak daha az engelli karbona saldırması, yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur. Sonlanma aşamasında ise karbon merkezli bu radikal, diğer bir tiyolün hidrojenini koparır ve sonuç ürün oluşur. Son aşamada oluşan tiyil radikali de tekrar tepkimeyi başlatma döngüsüne girer. Tepkime özellikle çift bağa konjuge halde elektron çekici karbonil gruplarını içeren reaktanlar kullanıldığında (i.e. akrilik yapılar) daha da verimli gerçekleşmektedir. Bunun sebebi, tek elektronun bu fonksiyonel grup üzerinden lokalize olabilmesi ve negative indüktif etki nedeniyle karbon üzerindeki kararsızlığı azaltması olarak gösterilebilir. (Hoyle and Bowman 2010)

2010 yılının sonunda, Tasdelen ve arkadaşları UV ışıkla üretilmiş bakır (I) katalizörlü ünde gerçekleşen azid-alkin foto-“Click” (CuAAC) tepkimesini geliştirmiştir. (Tasdelen and Yagci 2010) Daha sonra Bowman ve arkadaşları bu konsepti standart fotolitografik uygulamalarda kullanarak istenilen fonksiyonel grupları kontrollü bir şekilde istenilen konum ve zamana göre monte etmenin mümkün olacağını ispatlamışlardır. (Adzima, Tao et al. 2011; Gong, Adzima et al. 2013) 2012 yılı başında ise Tasdelen ve Yagci tarafından bu tepkime fotobalıtıcılarla görünür bölge ışıkla telekellik ve blok kopolimer sentezinde etkin olarak kullanılmıştır. (Tasdelen, Yilmaz et al. 2012) Öncelikle bir model çalışması yapılarak bileşiklerinin “click” tepkimesi üzerindeki etkinlikleri incelendi. Bu model tepkimeyi gerçekleştirebilmek için kullanılan bileşikler ise benzil azit ve fenil asetilendir. Çalışmada (2, 2-dimetoksi-2-fenil asetofenon, 2-benzil-2-dimetilamino-4-morfolino butirofenon, 2,4,6-trimetilbenzoil)difenilfosfin oksit ve disiklopentadienil bis[2,6-difloro-3-(1-pirrolil)fenil] titanyum gibi I. Tip fotobalıtıcıların yanı sıra, kamforkinon gibi II. Tip bir fotobalıtıcı da kullanılmıştır. Aydınlatma işlemi bakır tuzlarının absorptansının olmadığı ve ışığın daha çok fotobalıtıcılar tarafından absorbe edildiği 400-500 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır. Başlangıçta, ortamda fotobalıtıcı yokken, sadece Cu(II)Cl<sub>2</sub> and N, N, N', N'', N'''-pentametildietilentriamin varlığında benzil azit ve fenil asetilenin tepkimesi incelenmiştir. <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisiyle 10-90 dakika sürede %83 ve üzeri verimlere ulaşıldığı tespit edildi. Hem I. Tip hem de II. Tip görünür bölge fotobalıtıcılarının Cu(II) varlığında “click” tepkimesini başlatabildiği gözlemlendi. Her bir balıtıcı için tepkime verimlerine bakıldığında I. Tip balıtıcıların daha etkin oldukları söylenebilir. Bunun sebebi de

II. Tip ba laticilerinin bimoleküler bir tepkime üzerinden ve dü ük kuvantum verimleriyle radikal olu turabilmesidir. Öte yandan I. Tip ba laticilerin uyarılı halleri (singlet ya da triplet) çok dü ük ömre sahiptir ve sönümlenmeye u ramadan monomoleküler bir yolla fotolize u rayabilir. Bu metot polimer kimyasındaki sentetik çalı malara uyarlanabilirli ini ortaya koymak için benzer “click” tepkimelerini polimer fonksiyonlandırma ve blok kopolimer sentezinde de kullanmı tır. Telekelik polimer sentezleri için azit ve alkin fonksiyonlu polimerleri propargil alkol, 4-pentinoik asit, propargil piren ve benzil azid gibi küçük molekül a ırlıklı bile iklerle tepkimeye sokuldu. Polimerlerin karakteristik protonlarına ait piklerinin integral oranlarının fonksiyonel gruplara ba lı protonlarına ait piklerinin integral alanlarına oranlanmasıyla bulunan tepkime verimleri incelendi inde %75 ve üzeri verimlerle fonksiyonlandırma i lemleri gerçekte tirilmi tir.



**ekil 2.17 :** Polistiren-b-poly( - kaprolakton) kopolimerinin görünür bölge 1 1 1 ile ba latılmı CuAAC “Click” tepkimesiyle sentezi

Görünür bölge 1 1 1 ile ba latılmı “click” tepkimesiyle alkin uçlu poly( - kaprolakton) (PCL-Alkin) ( $M_n = 4400$ , PDI = 1.12) ile azit uç gruplu polistireni (PSt-N<sub>3</sub>) ( $M_n = 2000$ , PDI = 1.12) tepkimeye sokularak blok kopolimer sentezinde gerçekte tirildi ( ekil 2.17). Tepkimeler polimer fonksiyonlandırmadaki ile benzer deneysel ko ullarda yapıldı. <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisiyle hesaplanan verimlerden blok kopolimer sentezinin verimi %86 olarak bulunmu tur.Di er foto “Click” tepkimlerinde ise özellikle etkin grupların çok basamaklı sentezlerden elde edilmelerinden dolayı yeterince pratik ve kullanı lı olamamı lardır.(Tasdelen, Yilmaz et al. 2012)

#### 2.4.6 CuAAC “Click” Kimyasının Kullanıldığı Yerler

“Click” reaksiyonları sayesinde organik kimya, supromoleküler kimya, ilaç kimyası, malzeme bilimi, biyokonjugasyon gibi bir çok uygulama alanında bir araya gelmesi çok zor gözükten gruplar kolaylıkla birleştirilmektedir.(Meldal 2008)

“Click” kimyasının en büyük kullanımlarından birisi biyokonjugasyondur. Biyokonjugasyon, canlı yapılarda bulunan protein, nükleik asit gibi biyomoleküllerin, özel bazı tepkimelerle polimerler, ligantlar ya da tepkimeye uygun fonksiyonel gruplar ile modifikasyonunu içerir. Bu modifikasyonun yüksek verimle gerçekleşiyor olması çok önemlidir. Böylece tepkimeye girmeyen modifikasyon ürünlerini biyomoleküllerden uzaklaştırmak gibi ekstra bir safalama işlemine gerek kalmaz. Ayrıca “click” tepkimelerinin ortogonal özellik taşıması (yan ürün oluşumunun ihtimalinin çok düşük olması) da biyomoleküllerin yapısının korunmasına yardımcı olur.(Kolb and Sharpless 2003; Tron, Pirali et al. 2008)

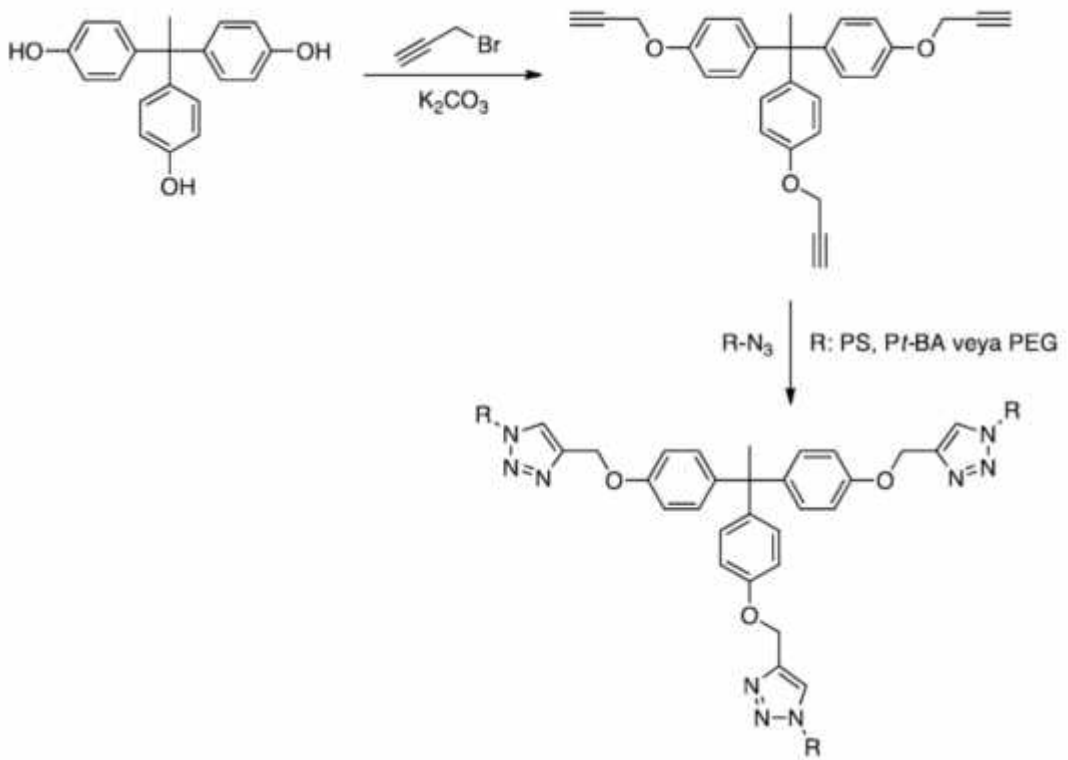
“Click” kimyası blok, a 1 ve yıldız polimerlerin sentezinde, ana polimerlerin yan zincirlerinin fonksiyonlandırılmasında sıkla kullanılır.(Binder and Sachsenhofer 2007; Nandivada, Jiang et al. 2007; Binder and Sachsenhofer 2008) Bu tür tepkimeler yüksek verimle gerçekleşiyor olması, tepkimeye giren reaktanların her bir molekülünde de kullanılıyor olması gibi özellikleri nedeniyle karmaşık yapı polimerlerin sentezinde kullanımı son dönemde oldukça yaygın hale gelmiştir. Böylelikle yan ürünleri ya da tepkimeye girmeden kalan reaktanlardan herhangi birini ortamdan uzaklaştırmak zorluğu ile karşılaşmaz.

Bakırın indirgenme ve yükseltgenme işlemleri sayesinde “Click” kimyası yüzey kaplama, biyokonjugasyon ve nanoteknoloji gibi bir çok farklı alanlarda kullanımı yaygınlaşmıştır. Huisgen 1,3-dipolar sikloaddition “Click” kimyası tepkimesi sayesinde organik kimya, supromoleküler kimya, ilaç kimyası, biyokonjugasyon ve malzeme bilimi gibi birçok uygulama alanında biraraya gelmesi çok zor gözükten gruplar kolaylıkla birleştirilmektedir. Tüm bu özellikleri “Click” kimyasını tercih edilmesini yanında çok farklı alanlarda kullanımını mümkün kılmaktadır.

“Click” kimyası yıldız polimerlerin sentezi için de kullanılmaktadır.(Rostovtsev, Green, et al. 2002 – Lutz et al. 2007) Bu amaçla her bir kolun yalnızca CuAAC kullanılarak sentezlendiği yaklaşımlar olduğu gibi, farklı yöntemlerle birlikte CuAAC tepkimesini ihtiva eden yaklaşımlar da mevcuttur. Her bir kolun CuAAC tepkimesi



kullanılarak oluşturuldu ve bir yıldız polimer sentezine örnek olarak Tunca ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaları verilebilir. Bu çalışmada 1,1,1-tris(4-hidroksiyenil)etan bileşiminden başlanılmış ve hidroksil uçları alkin fonksiyonlarına çevrilerek yıldız için gerekli olan çekirdek yapı sentezlenmiştir. Daha sonra, azit uçlarına sahip polistiren (PSt), poli(etilen glikol) (PEG) ve poli(*tert*-butilakrilat) (PtBA) polimerleri bu merkeze CuAAC tepkimesiyle başlanılmış ve A<sub>3</sub> tipi yıldız polimerler sentezlenmiştir. Çalışmayı özetleyen genel şablona aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Şekil 2.18). (Altıntaş, Yankul et al. 2006)



**Şekil 2.18 :** Cu(I) katalizli “Click” reaksiyonu ile yıldız polimerlerin genel sentezi.



### 3. DENEYSEL KISIM

#### 3.1 Malzemeler

Etil-2-bromo-2-metilpropionat( 98, TCI Chemicals), propargil bromür(80%, Acros), pentaeritrol( 98%, Aldrich), potasyum hidroksit( 85%, Merck), 1,1,1-tris(4-hidroksifenil)etan (>98%, TCIChemicals),2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon (DMPA,99%, Aldrich), bakır(II)bromür ( 99%, Aldrich), *N,N,N',N'',N''*-pentametildietilentriamin (PMDETA, 98%, Merck), sodyumaskorbat ( 98%, Alfa Easer), sodyum azit (99%, Merck), dimetilformamid ( 99.8%, Merck), kloroform( 99.8%, Merck), toluen( 99.5%, Panreac), kloroform( 99.8%, Merck), tetrahidrofuran ( 99.7%, VWR) ve metanol (100%, VWR) satın alındı ı gibi kullanılmı tır. Stiren( 98%, Merck) ve metil metakrilat ( 98%, Merck) bazik aluminadan geçirildikten sonra kullanılmı tır.

#### Manyetik Karı tırıcı

Kimyasal tepkimelerin gerçekte tirilmesinde kullanıldı.

#### Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (<sup>1</sup>H NMR)

Sentezlenen bile iklerin yapı tayin çalı malarında <sup>1</sup>H NMR ölçümleriCDCl<sub>3</sub> ve Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> standardı varlı nda, Bruker AC250 (250.133 MHz) cihazı kullanılarak yapılmı tır.

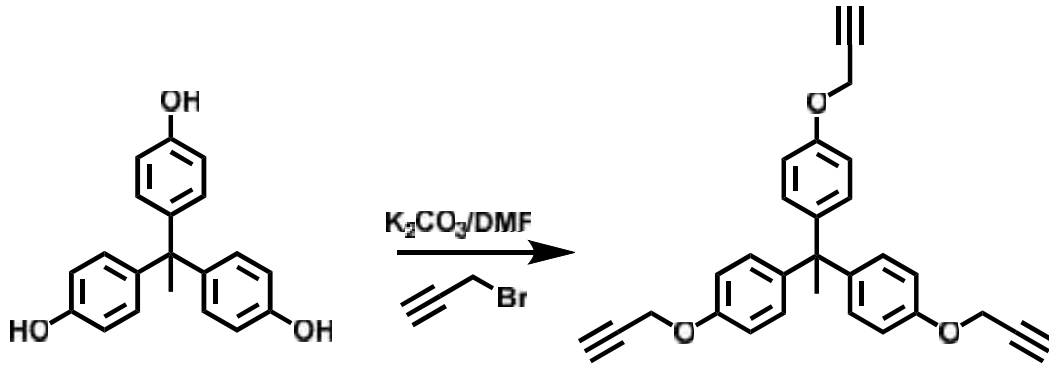
#### Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Polimerlerin molekül a ırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile ölçülmü tür. Kullanılan cihaz, Viscotek GPCmaxAutosampler sistemli, bir pompadan (GPCmax, ViscotekCorp., Houston, TX), bir ı ık saçılım (Model 270 dual detector, Viscotek Corp.) ve bir kırılma indeksi (RI) dedektöründen(VE 3580, Viscotek Corp.) olu maktadır. I ık saçılım dedektörünün (  $\lambda_0 = 670 \text{ nm}$ ) 7° ve 90°de olmak üzere iki saçılma açısı vardır.RI dedektörü dar molekül a ırlı ı da ılımına sahip polistiren standartları ile kalibre edilmi tır.

ki adet kolon  $7.8 \times 300$  mm, (LT5000L, Mixed, Medium Org and LT3000L, Mixed, Ultra-Low Org) ve bir ön kolondan  $4.6 \times 10$  mm (Viscotek, TGuard) olu maktadır ve içinden  $1 \text{ mL min}^{-1}$  hızında  $35^\circ\text{C}$ 'de kloroform geçmektedir. Veriler Viscotek OmniSEC Omni-01 programı kullanılarak alınmıştır.

### 3.2 Alkin Fonksiyonlu Üç Kollu Çekirdek Yapısının Sentezi

1,1,1-tris(4-hidroksifenil)etan (5 mmol, 1.53 gr) içerisinde balık olan 50 mL lik bir balona alınarak DMSO(0.085mol, 6mL) içerisinde çözüldü. Karışımın üzerine propargil bromür (18 mmol, 1.4 mL) ilave edildi. KOH (18 mmol, 1gr) saf su (1mmol, 1mL) içerisinde çözülerek oda sıcaklığında damla damla balonda mevcut bulunan karışıma eklendi. Manyetik karıştırıcı kullanılarak oda sıcaklığındaki yabanyosunda bir gece (12 saat) bekletildi. Süre tamamlandıında balona saf su (50mmol, 50mL) ilave edildi. Saf su ile seyreltilen karışım üç defa dietil eter (0.77mol,80mL) ile ekstrakte edildi. Ekstraksiyon ürününe bir miktar  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ilave edildi. 1 gece buzdolabında soğutulan karışım ardından süzülerek balona alındı. Balona alınan madde evaporatörde çözücüsü uçurulduktan sonra hegzanda çöktürüldü, kroze yardımıyla vakum altında süzülerek edle edildi.

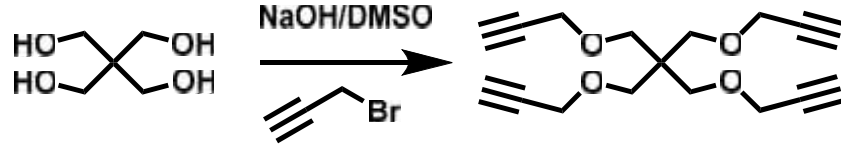


ekil 3.1:Alkinfonksiyonlu üç kollu çekirdeğin sentezi

### 3.3 Alkin Fonksiyonlu Dört Kollu Çekirdek Yapısının Sentezi

Pentaeritritol (15 mmol, 2g), DMSO(0.21mol, 15mL), KOH (71 mmol, 4 g) ve saf su (10mmol, 10mL) içerisinde balık olan 50 mL lik bir balona alınarak manyetik karıştırıcı kullanılarak 30 dakika boyunca oda sıcaklığındaki yabanyosunda karıştırıldı. Karışımın üzerine propargil bromür (130 mmol, 9.8mL) ilave edildi ve yine oda sıcaklığında 1 gece (12 saat) karıştırılarak bekletildi. Süre tamamlandıında

karı m önce dietil eter ve ardından saf su ile yıkandı, içerisine bir miktar  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eklenerek buzdolabında saklandı.

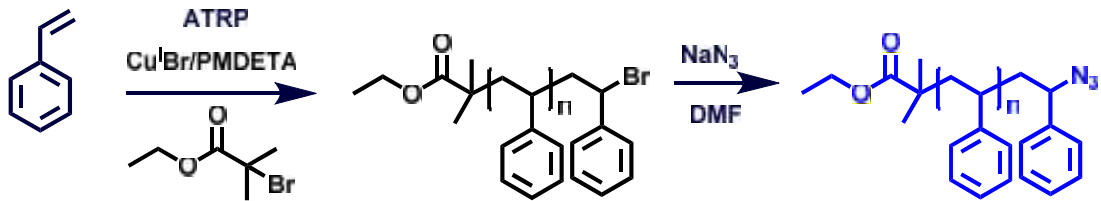


**ekil 3.2:**Alkin fonksiyonlu dört kollu çekirde in sentezi

### 3.4 Azit Uç Fonksiyonlu Polistirenin (PSt-N<sub>3</sub>) Sentezi

Stiren (0.05mol, 5.906 mL), etil 2-bromo-2-metilpropionat (0.906 mmol, 0.135mL), bakır klorür ( $\text{CuCl}_2$ , 0.076mmol, 10.2mg), sodyumaskorbat (0.051mmol, 10.2mg) ve PMDETA (0.31mmol, 0.65mL) tartılarak ATRP sistemi için özel yapılmı olan ısı ve basınca dayanıklı cam deney kaplarına alındı. Karı m, dondurma, vakumlama ve çözme i lemlerinden sonra vakum altında  $125^\circ\text{C}$ 'deki manyetik karı tırcılı ya banyosunda 8 saat boyunca karı tırıldı. Daha sonra alınan karı m hacimce 10 kat fazla so uk metanol içerisinde çöktürüldü ve çöken polimer vakum yardımıyla krozeden geçirilerek süzüldü. Süzülen polimer etüvde kurutuldu. ( $M_n$ , GPC: 1200,  $M_w/M_n$ : 1.25)

Ardından polimerin azidleme i lemi gerçekleştirildi. Bu i lem için polistiren ( 2.19mmol, 2.63gr),  $\text{NaN}_3$  ( 3.85mmol, 0.25gr) ve THF (0.62mol, 50ml) içinde balık bulunan 250 ml'lik bir balona konuldu. Karı m  $50^\circ\text{C}$  de 1 gece (12 saat) karı tırılarak bekletildi. Süre sonunda süzülerek kurutuldu.

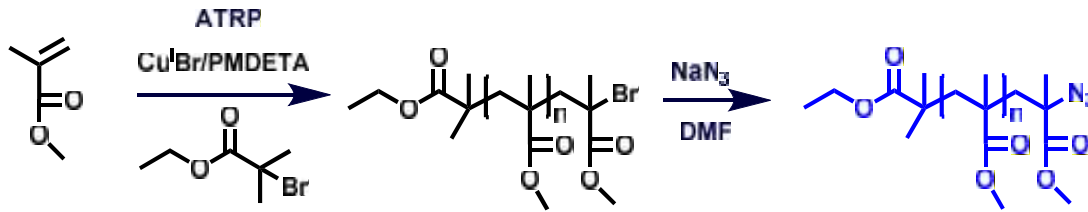


**ekil 3.3:**ATRP metoduyla PSt sentezi ve azid fonksiyonlandırması

### 3.7 Azid Uç Fonksiyonlu Poli(metil metakrilat) (PMMA-N<sub>3</sub>) Sentezi

Metil metakrilat (0.052mol, 4.49mL), etil 2-bromo-2-metilpropiyonat (0.906 mmol, 0.135mL), bakır klorür (CuCl<sub>2</sub>, 0.076mmol, 10.2mg), sodyumaskorbat (0.051mmol, 10.2mg) ve PMDETA (0.31mmol, 0.65mL) tartılarak ATRP sistemi için özel yapılmı olan ısı ve basınca dayanıklı cam deney kaplarına alındı. Karı ım, dondurma, vakumlama ve çözme i lemlerinden sonra vakum altında 90<sup>0</sup>C'deki manyetik karı tırcılı ya banyosunda 4 saat boyunca karı tırıldı. Daha sonra alınan karı ım hacimce 10 kat fazla so uk metanol içerisinde çöktürüldü ve çöken polimer vakum yardımıyla krozeden geçirilerek süzüldü. Süzülen polimer etüvde kurutuldu. (*M<sub>n</sub>*,GPC: 2500, *M<sub>w</sub>*/*M<sub>n</sub>*:1.1)

Ardından polimerin azidleme i lemi gerçekleştirildi. Bu i lem için poli(metil metakrilat) ( 0.55mmol, 2.5gr), NaN<sub>3</sub> ( 1.7mmol, 0.11gr) ve THF (0.62mol, 50ml) içinde balık bulunan 250 ml'lik bir balona konuldu. Karı ım 50°C de 1 gece (12 saat) karı tırılarak bekletildi. Süre sonunda süzülerek kurutuldu.



ekil 3.4:ATRP metoduyla PSt sentezi ve azid fonksiyonlandırması

### 3.8 Üç Kollu Yıldız Polimerin Sentezi((PMMA)<sub>3</sub>)

Hazırlanan PMMA-N<sub>3</sub>( 0.08mmol, 0.2gr ), PMDETA (0.42mmol, 0.01mL), CuBr<sub>2</sub> (0.067mol, 15mg), DMPA ( 0.23mmol, 60mg ) ve üç kollu çekirdek 4,4',4''-(etan-1,1,1-trily)tris(etanoksi)benzen) (0.015 mmol, 6.22mg) tartılarak deney tüpüne alındı. Tüpe DMF (0.013mol, 1mL ) eklenerek maddelerin çözünmesi sa landı. Daha sonra tüpten azot geçirilerek, karı ım 400-500 nm aralı ında UV ı ı ı yayan 12 lambalı (Philips TL-D 18W) bir fotoreaktörün içine konarak 24 saat aydınlatıldı. Kol ve çekirdek yapıları UV ı ı ıyla fotobalıtıcıdan üretilen radikallerin bakır (II) yi indirgemisyle elde edilen bakır (I) ile katalizlenerek üç kollu yıldız polimer sentezlendi ( ekil 4.1). Tepkime karı ımı hacimce 10 kat fazla olan metanolde çöktürülerek süzüldü. Elde edilen yıldız polimer vakum etüvünde kurutuldu.

( $M_{n,GPC}$ : 5500,  $M_w/M_n$ :1.23)

### 3.9 Dört Kollu Yıldız Polimerin Sentezi((PSt)<sub>4</sub>)

Hazırlanan PSt-N<sub>3</sub>( 0.17 mmol, 0.2 g), PMDETA ( 2mmol, 0.042 mL), CuBr<sub>2</sub> (0.033mol, 7.4 mg), DMPA ( 0.6mol, 153.6mg) ve dört kollu çekirdek 3-(3-(etiniloksi)-2,2-bis((etiniloksi)metil)propoksi)prop-1-en (0.04mmol, 9.9 mg) tartılarak deney tüpüne alındı. Tüpe DMF (0.013mol, 1mL) eklenerek maddelerin çözünmesi sağlandı. Daha sonra tüpten azot geçirilerek, karışım 400-500 nm aralığında UV ışığı yayan 12 lambalı (Philips TL-D 18W) bir fotoreaktörün içine konarak 24 saat aydınlatıldı. Kol ve çekirdek yapıları UV ışığıyla fotobalaticıdan üretilen radikallerin bakır (II) yi indirgemisyle elde edilen bakır (I) ile katalizlenerek üç kollu yıldız polimer sentezlendi ( ekil 4.1).Tepkime karışımı hacimce 10 kat fazla olan metanolde çöktürülerek süzüldü. Elde edilen yıldız polimer vakum etüvünde kurutuldu.( $M_{n,GPC}$ : 4000,  $M_w/M_n$ :1.12)





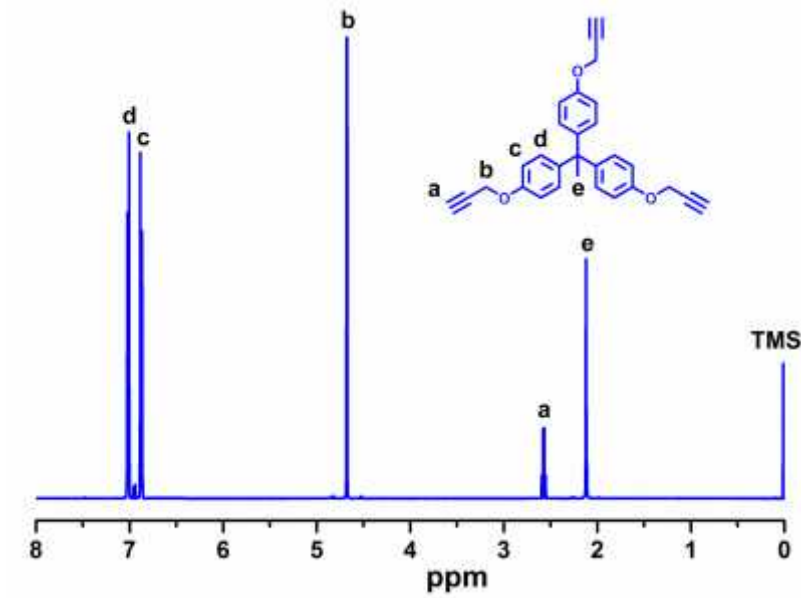
#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yıldız polimer dallanmış polimerlerin en temel hali olup bütün zincirler (polimerik kollar) çekirdek adı verilen tek bir merkeze bağlıdır. Her ne kadar yıldız polimerler en basit dallanmış yapıyı oluştursada sentezleri çoğu zaman güçtür. Yıldız polimerlerin sentezi çekirdek ve kolların oluşturma sırasına göre üç ana kategoriye ayrılabilir; i) çekirdek-öncelikli, ii) kol-öncelikli ve iii) çapraz-bağlanmadır. Üç yaklaşımda kendi arasında kullanımının daha çok tercih edildiği, daha faydalı bulunduğu durumların yanı sıra kullanımının uygun bulunmadığı durumlar da vardır.

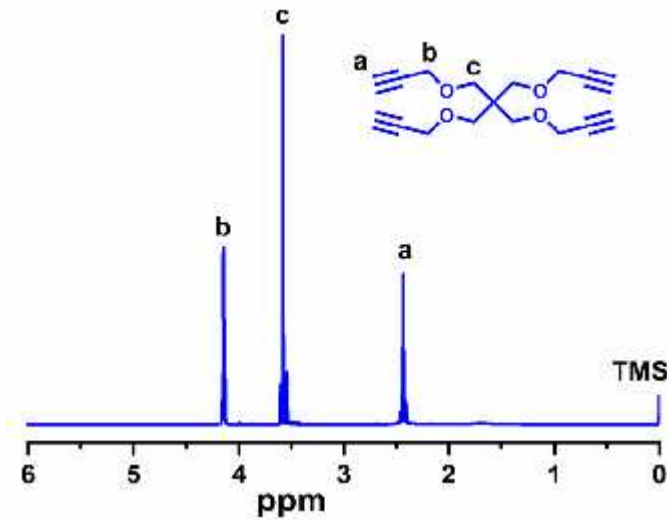
“Click” kimyası tepkimeleri ile kontrollü polimerizasyon yöntemlerinin kombinasyonları ile lineer blok kopolimer, yıldız blok kopolimer, farklı kollu yıldız polimer, çok kollu yıldız polimer, çok kollu yıldız blok kopolimer, ağırlık kopolimer ve halkalı blok kopolimer gibi çeşitli polimer yapılarının etkili bir biçimde sentezlendiği bir çok çalışmada maliteratürde mevcuttur. Bu çalışmalarda “Click” kimyası ve kontrollü polimerizasyon tepkimelerinin sıralaması değerlendirilmektedir. Kol-öncelikli metotta öncelikle polimer zincirleri kontrollü polimerizasyon yöntemleriyle elde edilir, daha sonra uygun “Click” tepkimeleriyle çekirdek merkezle birleştirilerek yıldız polimerler sentezlenmektedir. Çekirdek-öncelikli metotta ise öncelikle kontrollü polimerizasyonda kullanılacak fonksiyonel gruplar çekirdek merkeze “Click” kimyası tepkimeleriyle monte edilir, daha sonra uygun monomerlerin kontrollü polimerizasyonuyla yıldız polimerlerin sentezi mümkündür.

Alkin fonksiyonlu üç kollu çekirdek (4,4',4''-(etan-1,1,1-triyl)tris((ethiniloksi)benzen)) ve dört kollu çekirdek (3-(3-(ethiniloksi)-2,2-bis((ethiniloksi)metil)propoksi) 1-propin) yapıları çabuk malzemeleri 1,1,1-tris(4-hidroksifenil)etan ve pentaeritrolile propargil bromürün eterleşme tepkimesi sonucu sentezlendi. Elde edilen çekirdek moleküllerinin tanımlanması <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi kullanılarak tespit edilmiştir. Bileşimin yapısının aydınlatılması için yürütülen çalışma, çalışmada maddelerinde merkez yapıya ait hidroksil ve hidroksile komşu hidrojen yapılarının çekirdeğin spektrumunda olmadığı gözlemlenmiştir. Bunun

yanında alkin yapılarına ait karakteristik pikler (**a** ve **b**) belirlenmiştir. Çekirdek yapısında mevcut olan alkin yapılarındaki hidrojenler ise 3 kollu çekirdekte ( **ekil 4.1**) ve 4 kollu yapıda ( **ekil 4.2**) a pikleriyle gözlenmiştir. Ölçümler neticesinde çekirdek merkezlerine ait pikler fonksiyonlandırma i leminin etkinliğini göstermektedir.

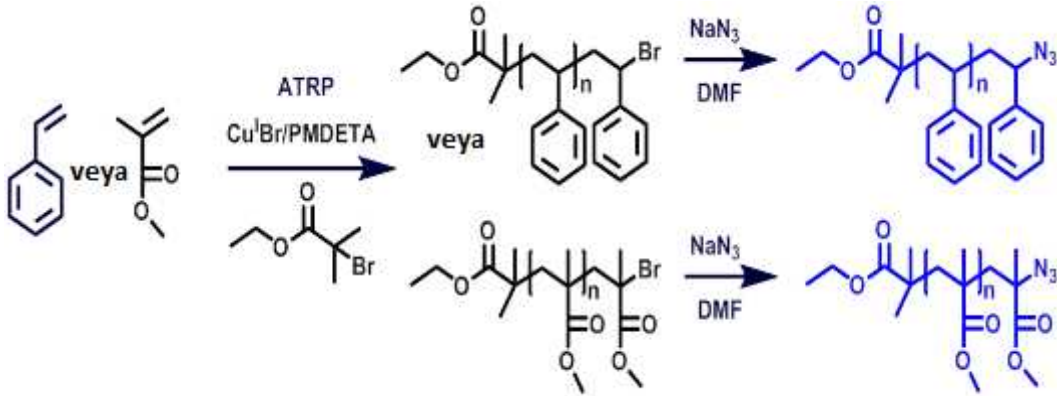


**ekil 4.1** : Üç kollu çekirdeğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



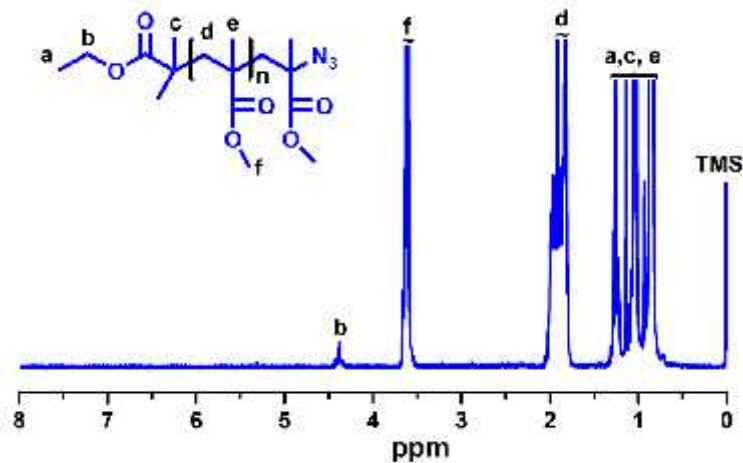
**ekil 4.2** : Dört kollü çekirdeğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Kolları olu turan PMMA ve PSt yapıları ise atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) metodu kullanılarak önce halojenür sonlu polimerler sentezlendi. Daha sonra bu polimerlerdeki halojen grupları sodyum azidle nükleofilik yerde i tirme tepkimesi vererek azid gruplarına dönü türüldü ( **ekil 4.3**).

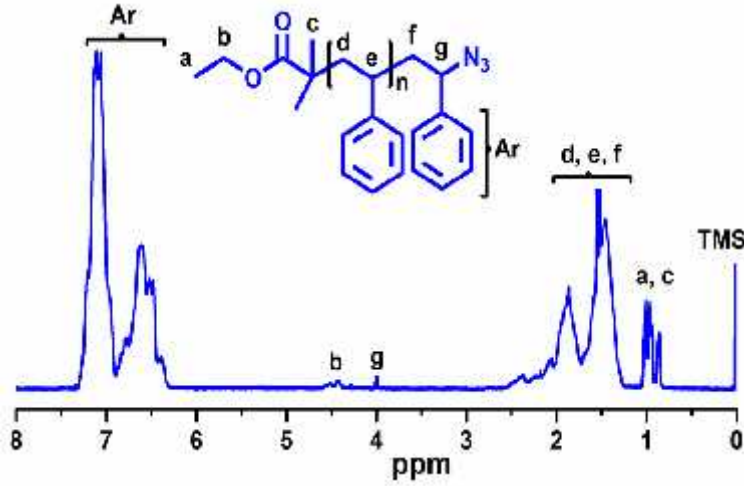


**ekil 4.3** : Azit fonksiyonlu PSt ve PMMA sentezi

Elde edilen PMMA ve PSt polimerlerinin yapıları <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisiyle aydınlatıldı ( **ekil 4.4 ve 4.5**). Ba laticı olarak kullanılan etil-2-bromo-2-metilpropionat'a ait karakteristik pik (**b**) her iki polimerde de gözlenmi tir. Azidleme sonucu polistirendeki azid gruplarına kom u metilen (-CH<sub>2</sub>-) protonlarına ait pik (**d**) daha yüksek bölgede çıkmı tır. Poli(metil metakrilat) polimerinde ise halojen ve azid gruplarına kom u karbonda hidrojen bulunmadı ı için bu pik gözlemlenmemi tir.



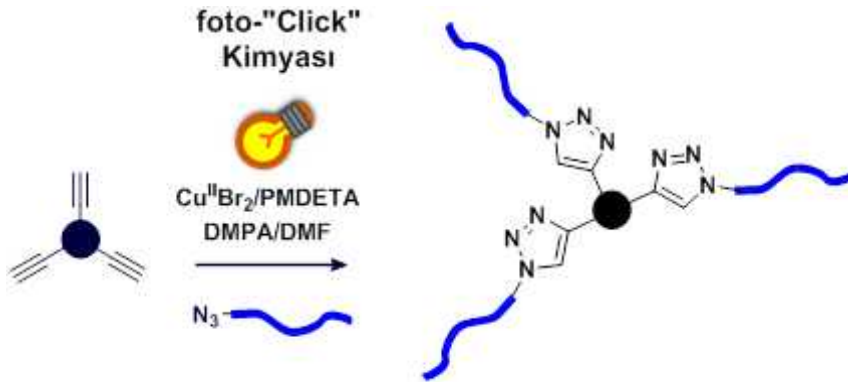
**ekil 4.4** : Azit fonksiyonlu PMMA polimerinin <sup>1</sup>H-NMR spektromu



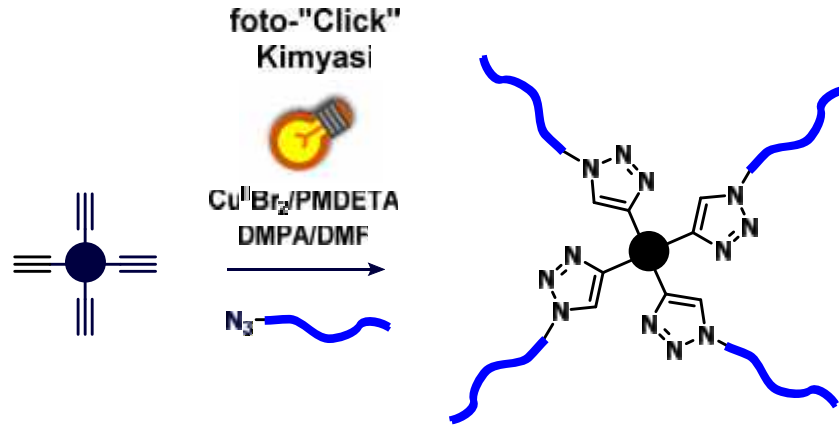
**ekil 4.5** : Azit fonksiyonlu PSt polimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

PMMA ve PSt polimerlerinin molekül a ırlıkları ve polidispersiteleri GPC cihazı kullanılarak belirlendi. Ölçümler sonrası PMMA polimerinin ortalama molekül a ırlı ının 2500 ve PDI oranının ise 1.10 oldu u, PSt polimerinin ortalama molekül a ırlı ının 1200 ve PDI oranının ise 1.25 oldu u tespit edilmi tir. Bu sonuçlara dü ük molekül a ırlıklı ve dar molekül a ırlı ına sahip PSt ve PMMA polimerleri ba arıyla sentelendi i kanıtlanmı tir.

Hedeflenen üç kollu PMMA ( **ekil 4.6**) ve dört kollu PSt ( **ekil 4.7**) yıldız polimerlerinin sentezi çekirdek merkezler ve ön polimerlere dimetilformamit içinde (II) bromür/ligant ve 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon ilavesiyle UV 111 altında gerçekte ti.

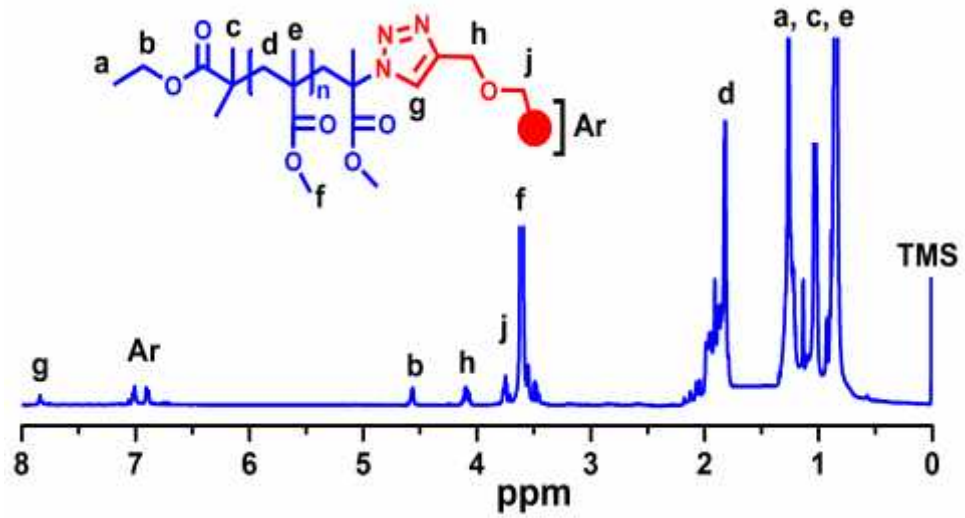


**ekil 4.6** : Foto-"Click" kimyasıyla üç kollu yıldız polimerin sentezi ((PMMA)<sub>3</sub>)



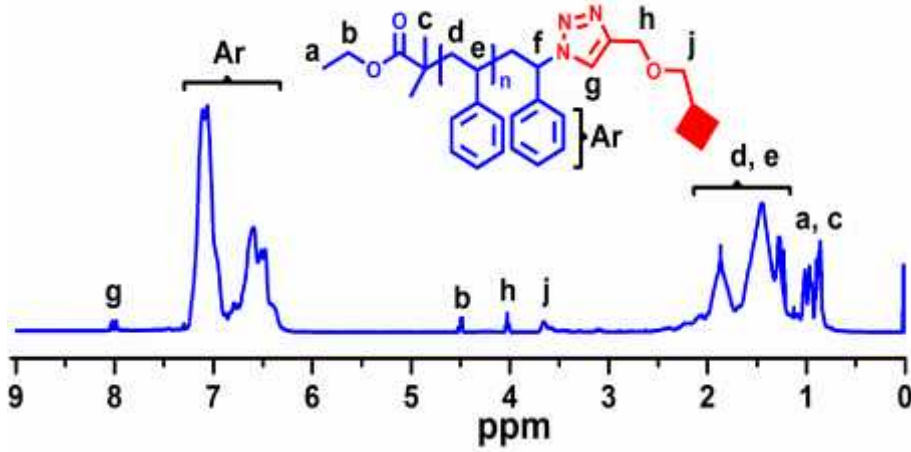
**ekil 4.7 :** Foto-"Click" kimyasıyla dört kollu yıldız polimerin sentezi ((PSt)<sub>4</sub>)

Elde edilen yıldız polimerlerin yapısı <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisiyle aydınlatılmıştır. Üç kollu yıldız polimerin ((PMMA)<sub>3</sub>) <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda PMMA segmentine (**d**, **e**, **f** ve **Ar**) ve çekirde e (**h** ve **j**) ait piklerin yanında triazol halkasına (**g**) ait pikte gözlemlenmiştir ( **ekil 4.8**).



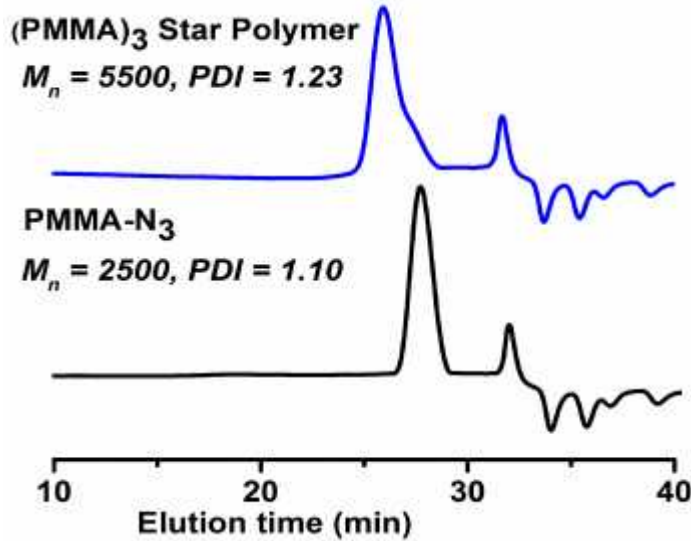
**ekil 4.8 :** Üç kollu yıldız polimerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Yine dört kollü yıldız polimerin ((PSt)<sub>4</sub>) <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda ise PSt segmentine (**d**, **e** ve **Ar**) ve çekirde e (**h** ve **j**) ait piklerin yanında triazol halkasına (**g**) ait pikte gözlemlenmiştir ( **ekil 4.9**). Elde edilen sonuçlar uygulanan "Click" tepkimesinin etkinliğini ispatlamaktadır.

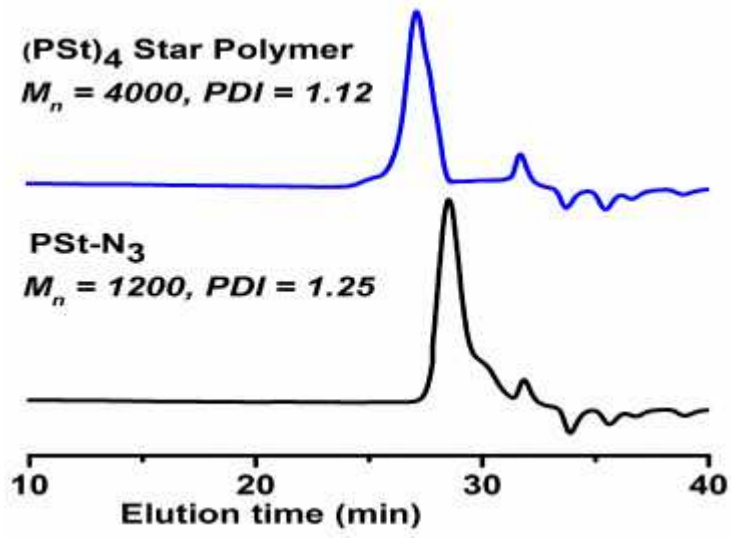


**ekil 4.9 :** Dört kollu yıldız polimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Foto-“Click” tepkimesi öncesi ve sonrası polimerlere ait GPC verileri a a ıdaki gibidir ( **ekil 4.10** ve **ekil 4.11**). Ölçümler sonrası (PMMA)<sub>3</sub> yıldız polimerinin ortalama molekül a ırlı mın 5500 ve PDI oranının ise 1.23 oldu u, (PSt)<sub>4</sub> yıldız polimerinin ortalama molekül a ırlı mın 4000 ve PDI oranının ise 1.12 oldu u tespit edilmi tir. Görüldü ü gibi tüm polimerler dar molekül a ırlı ı da ılımına sahiptir. Bu veriler göstermektedir ki “Click” tepkimesinden sonra ba langıç polimerine göre molekül a ırlı ında artı gözlemlenmi tir. Üç kollu yıldız polimerde molekül a ırlı ı yakla ık 2.2 katına çıkarken dört kollu yıldız polimerde 3.3 katına çıkmı tır.



**ekil 4.10 :** PMMA-N<sub>3</sub> ve üç kollu PMMA yıldız polimerlerinin GPC kromatogramları



ekil 4.11 : PSt-N<sub>3</sub> ve dört kollu PSt yıldız polimerlerinin GPC kromatogramları





## 5. SONUÇLAR

Kontrollü/ya ayan radikal polimerizasyon ve “Click” kimyasının ke fi ve birbiri ile olan kombinasyonları, sentetik polimer kimyasına yeni bir metot sunmu tur. Böylelikle öncesinde kontrollü bir ekilde sentezlenmesi zor olan blok, a 1, yıldız kopolimerler gibi karma ık yapıların sentezi çok daha etkin ve kolay ko ullarda gerçekleştirilebilir hale gelmi tir.

“Click” kimyasının en önemli sınıfı olan bakır katalizörlü azit-alkin dipolar siklo katılma (CuAAC) tepkimesinin bazı dezavantajları mevcuttur. Tepkimenin gerçekleştirilmesi için birinci yükseltgenme basama ında bulunan bir bakır tuzunun (Cu(I)) katalitik etkisi arttır. Bununla birlikte, bakır tuzunun oda ko ullarında oksitlenebilir olması önemli bir dezavantaj olu turmaktadır. kinci oksidasyon basama ında bulunan bakır (II), ortamda bulunan fotoba laticıların fotolizi ile olu turulan radikaller sayesinde Cu(I) tuzuna indirgenmi , böylece CuAAC tepkimeleri mümkün kılınmı tir. Bu yöntemin adı da kısaca foto-“Click” kimyası olarak tanımlanmı tir. Bu tez çalı masında, havaya açık ortamda yapılan foto-“Click” kimyası yöntemiyle farklı kollara sahip yıldız polimerler ba arılı bir ekilde sentezlenmi tir.

Yıldız polimerleri olu turan düz zincir kollar atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) metodu kullanılarak sentezlendi. Üretilen üç kollu PMMA yıldız polimerinin ve dört kollu PSt yıldız polimerinin molekül a ırlıkları çıkı polimerleri olan PMMA ve PSt nin molekül a ırlıklarından daha yüksek çıktı ı GPC analizleriyle tespit edilmi tir. Yıldız polimerlerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında triazol halkasının ve yapıların karakteristik pikleri tespit edilmi tir. Hem spektroskopik hem de kromatografik analizlerden elde edilen veriler sonucunda üç kollu PMMA yıldız polimerleri ve dört kollu PSt yıldız polimerleri bakır katalizörlü azid/alkin foto-“Click” tepkimesiyle ba arılı bir ekilde sentezlendi i görülmü tür.



## KAYNAKLAR

- Adzima, B. J., Tao, Y. H., Kloxin, C. J., DeForest, C. A., Anseth, K. S. and Bowman, C. N.**, 2011: Spatial and temporal control of the alkyne-azide cycloaddition by photoinitiated Cu(II) reduction. *Nature Chemistry***3**, 256-259.
- Altintas, O., Yankul, B., Hizal, G. and Tunca, U.**, 2006: A(3)-type star polymers via click chemistry. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry***44**, 6458-6465.
- Amblard, F., Cho, J. H. and Schinazi, R. F.**, 2009: Cu(I)-Catalyzed Huisgen Azide-Alkyne 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction in Nucleoside, Nucleotide, and Oligonucleotide Chemistry. *Chemical Reviews***109**, 4207-4220.
- Binder, W. H. and Sachsenhofer, R.**, 2007: 'Click' chemistry in polymer and materials science. *Macromolecular Rapid Communications***28**, 15-54.
- Binder, W. H. and Sachsenhofer, R.**, 2008: 'Click' chemistry in polymer and material science: An update. *Macromolecular Rapid Communications***29**, 952-981.
- Braunecker, W. A. and Matyjaszewski, K.**, 2007: Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science***32**, 93-146.
- Chan, T. R., Hilgraf, R., Sharpless, K. B. and Fokin, V. V.**, 2004: Polytriazoles as copper(I)-stabilizing ligands in catalysis. *Organic Letters***6**, 2853-2855.
- Davis, K. A. and Matyjaszewski, K.**, 2002: Statistical, gradient, block, and graft copolymers by controlled/living radical polymerizations. *Statistical, Gradient, Block and Graft Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerizations***159**, 1-169.
- Fournier, D., Hoogenboom, R. and Schubert, U. S.**, 2007: Clicking polymers: a straightforward approach to novel macromolecular architectures. *Chemical Society Reviews***36**, 1369-1380.
- Gao, H. F. and Matyjaszewski, K.**, 2009: Synthesis of functional polymers with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers: From stars to gels. *Progress in Polymer Science***34**, 317-350.
- Gong, T., Adzima, B. J., Baker, N. H. and Bowman, C. N.**, 2013: Photopolymerization Reactions Using the Photoinitiated Copper (I)-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition (CuAAC) Reaction. *Advanced Materials***25**, 2024-2028.
- Grest, G. S., Fetters, L. J., Huang, J. S. and Richter, D.**, 1996: Star polymers: Experiment, theory, and simulation. *Advances in Chemical Physics, Vol Xciv***94**, 67-163.
- Hadjichristidis, N.**, 1999: Synthesis of miktoarm star (mu-star) polymers. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry***37**, 857-871.
- Hadjichristidis, N., Pispas, S., Pitsikalis, M., Iatrou, H. and Vlahos, C.**, 1999: Asymmetric star polymers: Synthesis and properties. *Branched Polymers***1142**, 71-127.

- Hein, J. E. and Fokin, V. V.**, 2010: Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) and beyond: new reactivity of copper(I) acetylides. *Chemical Society Reviews***39**, 1302-1315.
- Hong, V., Presolski, S. I., Ma, C. and Finn, M. G.**, 2009: Analysis and Optimization of Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition for Bioconjugation. *Angewandte Chemie-International Edition***48**, 9879-9883.
- Hoyle, C. E. and Bowman, C. N.**, 2010: Thiol-Ene Click Chemistry. *Angewandte Chemie-International Edition***49**, 1540-1573.
- Hoyle, C. E., Lee, T. Y. and Roper, T.**, 2004: Thiol-enes: Chemistry of the past with promise for the future. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry***42**, 5301-5338.
- Huisgen, R., Szeimies, G. and Möbius, L.**, 1967: 1.3-Dipolare Cycloadditionen, XXXII. Kinetik der Additionen organischer Azide an CC-Mehrfachbindungen. *Chemische Berichte***100**, 2494-2507.
- Inoue, K.**, 2000: Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers. *Progress in Polymer Science***25**, 453-571.
- Kagan, H. B. and Riant, O.**, 1992: CATALYTIC ASYMMETRIC DIELS-ALDER REACTIONS. *Chemical Reviews***92**, 1007-1019.
- Kolb, H. C., Finn, M. G. and Sharpless, K. B.**, 2001: Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions. *Angewandte Chemie-International Edition***40**, 2004-+.
- Kolb, H. C. and Sharpless, K. B.**, 2003: The growing impact of click chemistry on drug discovery. *Drug Discovery Today***8**, 1128-1137.
- Lutz, J. F., Borner, H. G. and Weichenhan, K.**, 2005: Combining atom transfer radical polymerization and click chemistry: A versatile method for the preparation of end-functional polymers. *Macromolecular Rapid Communications***26**, 514-518.
- Mamidyala, S. K. and Finn, M. G.**, 2010: In situ click chemistry: probing the binding landscapes of biological molecules. *Chemical Society Reviews***39**, 1252-1261.
- Matyjaszewski, K. and Xia, J. H.**, 2001: Atom transfer radical polymerization. *Chemical Reviews***101**, 2921-2990.
- Meldal, M.**, 2008: Polymer "Clicking" by CuAAC reactions. *Macromolecular Rapid Communications***29**, 1016-1051.
- Meldal, M. and Tornøe, C. W.**, 2008: Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition. *Chemical Reviews***108**, 2952-3015.
- Moses, J. E. and Moorhouse, A. D.**, 2007: The growing applications of click chemistry. *Chemical Society Reviews***36**, 1249-1262.
- Nandivada, H., Jiang, X. W. and Lahann, J.**, 2007: Click chemistry: Versatility and control in the hands of materials scientists. *Advanced Materials***19**, 2197-2208.
- Nicolaou, K. C., Snyder, S. A., Montagnon, T. and Vassilikogiannakis, G.**, 2002: The Diels-Alder reaction in total synthesis. *Angewandte Chemie-International Edition***41**, 1668-1698.
- Rostovtsev, V. V., Green, L. G., Fokin, V. V. and Sharpless, K. B.**, 2002: A stepwise Huisgen cycloaddition process: Copper(I)-catalyzed regioselective "ligation" of azides and terminal alkynes. *Angewandte Chemie-International Edition***41**, 2596-+.

- Sauer, J. and Sustmann, R.**, 1980: MECHANISTIC ASPECTS OF DIELS-ALDER REACTIONS - A CRITICAL SURVEY. *Angewandte Chemie-International Edition in English***19**, 779-807.
- Tasdelen, M. A. and Yagci, Y.**, 2010: Light-induced copper(I)-catalyzed click chemistry. *Tetrahedron Letters***51**, 6945-6947.
- Tasdelen, M. A. and Yagci, Y.**, 2013: Light-Induced Click Reactions. *Angewandte Chemie-International Edition***52**, 5930-5938.
- Tasdelen, M. A., Yilmaz, G., Iskin, B. and Yagci, Y.**, 2012: Photoinduced Free Radical Promoted Copper(I)-Catalyzed Click Chemistry for Macromolecular Syntheses. *Macromolecules***45**, 56-61.
- Tron, G. C., Pirali, T., Billington, R. A., Canonico, P. L., Sorba, G. and Genazzani, A. A.**, 2008: Click chemistry reactions in medicinal chemistry: Applications of the 1,3-dipolar cycloaddition between azides and alkynes. *Medicinal Research Reviews***28**, 278-308.
- Wang, J. S. and Matyjaszewski, K.**, 1995: CONTROLLED LIVING RADICAL POLYMERIZATION - ATOM-TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF TRANSITION-METAL COMPLEXES. *Journal of the American Chemical Society***117**, 5614-5615.
- Wu, P. and Fokin, V. V.**, 2007: Catalytic azide-alkyne cycloaddition: Reactivity and applications. *Aldrichimica Acta***40**, 7-17.



## ÖZGEÇM



**AdSoyad:**Hatice Büra Tınmaz

**Do umYeriveTarihi:** ÇANAKKALE 07.06.1990

**Adres:** smet Pa a mah. Yusuf Mercan sok. 6/10 Merkez/YALOVA

**E-Posta:** [busratin@hotmail.com](mailto:busratin@hotmail.com), [busratin@gmail.com](mailto:busratin@gmail.com)

**Lisans:** Gazi Üniversitesi, KimyaMühendisli iBölümü

**YüksekLisans:** YalovaÜniversitesi,PolimerMühendisli i

## TEZDEN TÜRET LEN YAYINLAR/SUNUMLAR

**Tınmaz H.B.,** Demirci G. and Tasdelen M.A., 2013: Synthesis and Characterization of Star Polymers via Light-induced CuAAC “Click” Chemistry, *44<sup>th</sup> IUPAC World Chemistry Congress*, Istanbul, Turkey.

